

**Nº 179103**

**Mecanismos de atenuação de hidrocarbonetos no solo, ar do solo e água subterrânea, ANM e NSZD**

**Leandro Gomes de Freitas**

*Palestra apresentada na ENCONTROS TÉCNICOS GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS, 2024, São Paulo. 88 slides. (Curso da Associação Brasileira das Empresas de Consultoria e Engenharia Ambiental – AESAS)*

A série “Comunicação Técnica” compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos, publicados em revistas especializadas ou quando seu conteúdo apresentar relevância pública.

**PROIBIDO REPRODUÇÃO**



# ENCONTROS TÉCNICOS



## Gerenciamento de Áreas Contaminadas em Postos de Combustíveis

# Mecanismos de atenuação de Hidrocarbonetos no solo, ar do solo e na água subterrânea, ANM e NSZD

Eng. Leandro Gomes de Freitas, MSc.

julho/2024

[lfreitas@ipt.br](mailto:lfreitas@ipt.br)



# Apresentação

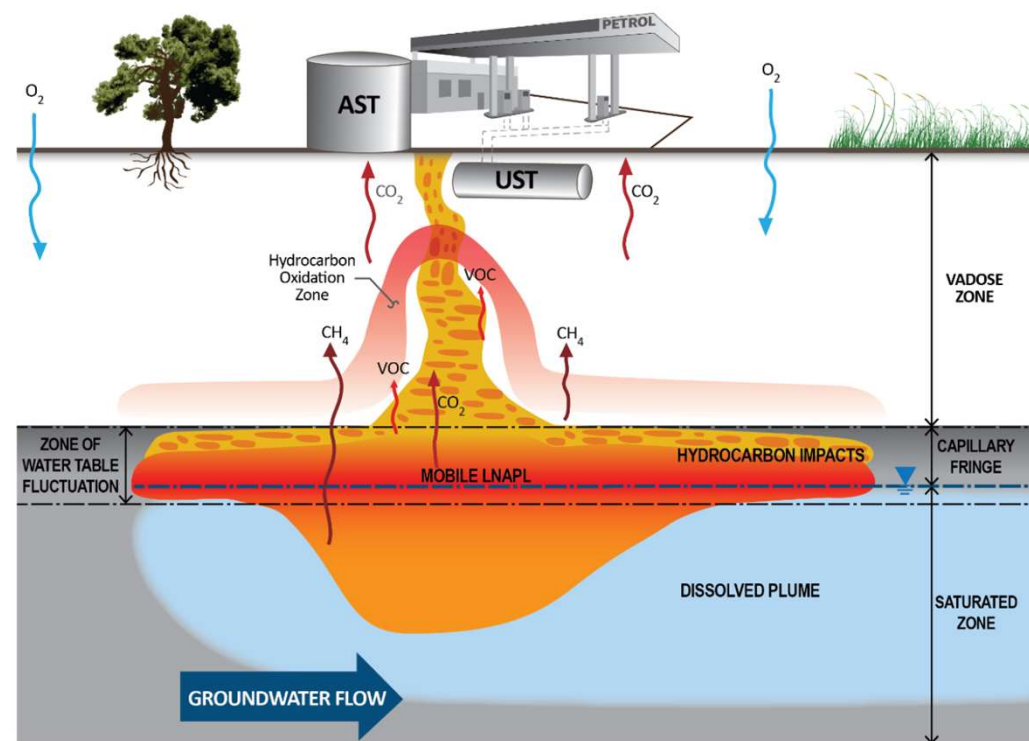


- Engenheiro Ambiental (UNESP Sorocaba, 2008);
- Especialista em Gerenciamento de Áreas Contaminadas (SENAC, 2010);
- Mestrado em Geociências e Meio Ambiente (UNESP Rio Claro, 2017);
- Atuo na área desde 2008;
- + 5 anos em consultorias ambientais e 11 anos no IPT;
- Experiência na execução e gerenciamento de projetos de investigação e remediação ambiental.

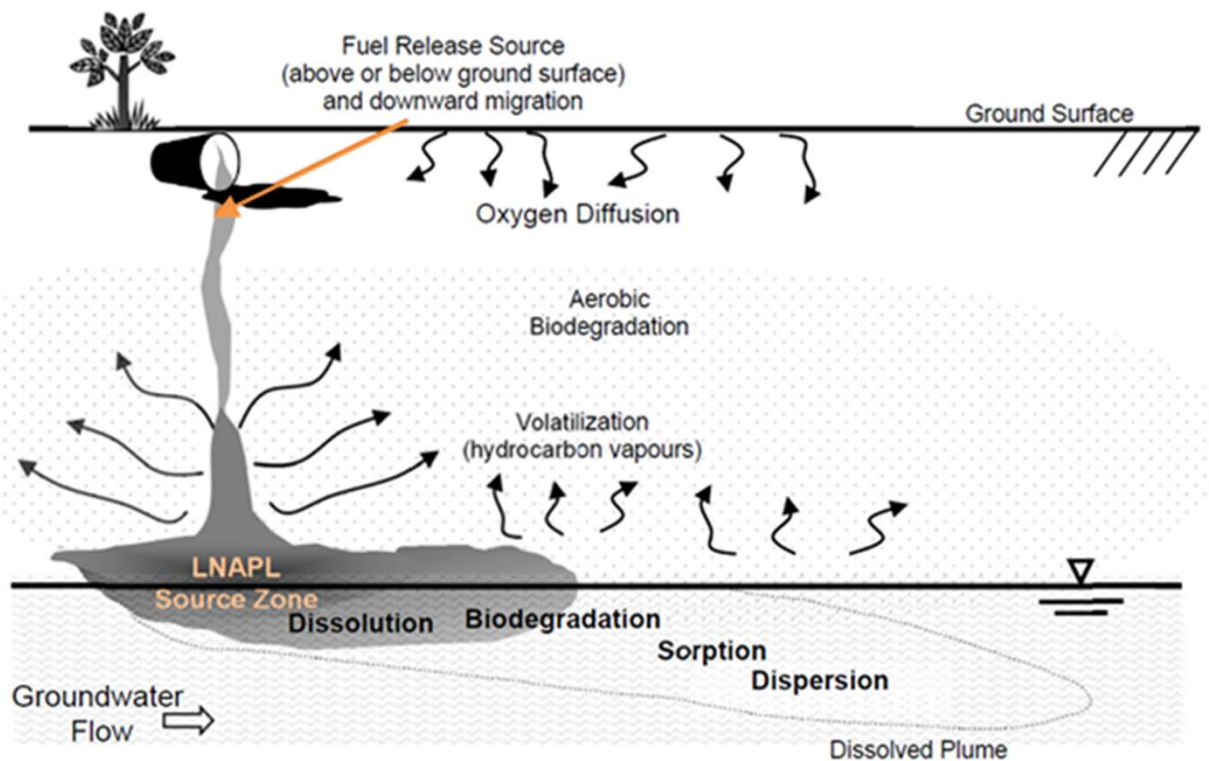


## Sumário

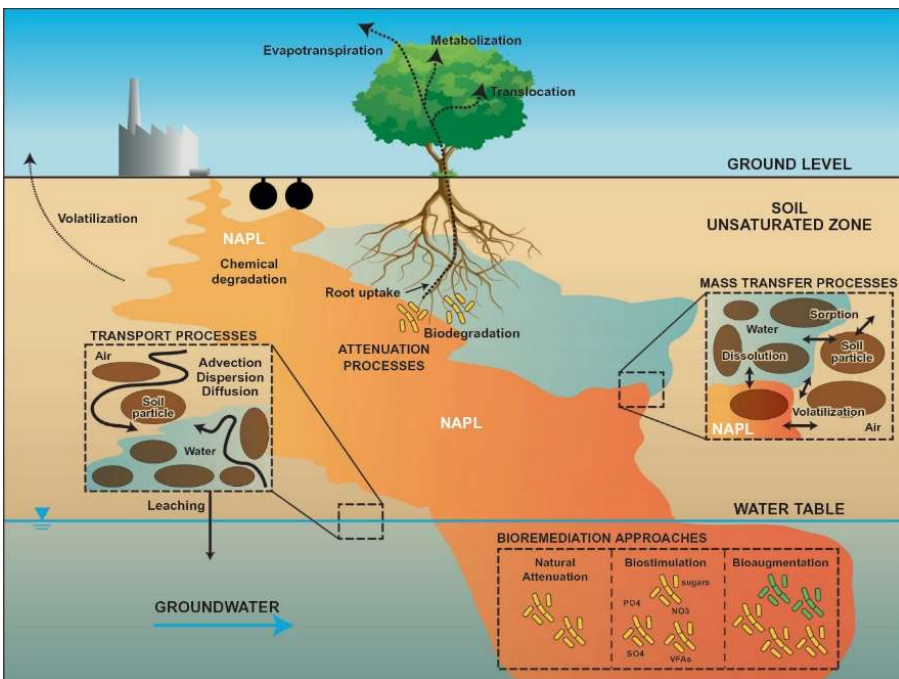
- Introdução – conceitos e definições
- Mecanismos de Atenuação
- Aplicações e limitações da ANM
- Avaliação de Linhas de Evidência
- Estudo de Caso
- Fundamentação da NSZD
- Caracterização e quantificação da NSZD
- Comparação com outras técnicas
- Considerações Finais



A atenuação natural consiste na **combinação de processos naturais biológicos, químicos e físicos** que agem sem intervenção humana, reduzindo a **massa, toxicidade, mobilidade, volume e concentração dos contaminantes**, por meio de mecanismos de **transporte** como diluição, dispersão, sorção, volatilização, e **transformações bióticas e abióticas** (ALVAREZ, 2006).



A Atenuação Natural Monitorada (ANM) avalia e demonstra a capacidade natural do meio na degradação dos contaminantes, sem intervenção humana



García-Rincón et al., 2023

A Biorremediação se baseia nos mesmos processos de degradação da ANM, porém de uma maneira otimizada por meio da intervenção humana



*Injection of vegetable oil underground to improve conditions for bioremediation.*

# Mecanismos de atenuação



A **diluição** diminui as concentrações de contaminantes à medida que eles se movem e se misturam com águas subterrâneas limpas. Água da chuva e outros eventos de recarga diluem as plumas dissolvidas.



A **dispersão** causa o espalhamento tridimensional da massa e das plumas, ocorrendo pelo soma dos mecanismos de **difusão** + **dispersão** mecânica (hidrodinâmica).



A **sorção** faz com que os contaminantes fiquem aderidos às partículas do solo. A sorção não destrói os contaminantes, mas os impede de se moverem mais profundamente no subsolo ou de deixarem o local com fluxo de água subterrânea.



A **volatilização** faz com que alguns contaminantes, como gasolina e solventes industriais, passem do estado líquido para o estado gasoso no solo. Se esses gases escaparem para o ar na superfície do solo, o ar os diluirá e a luz do sol poderá destruí-los.

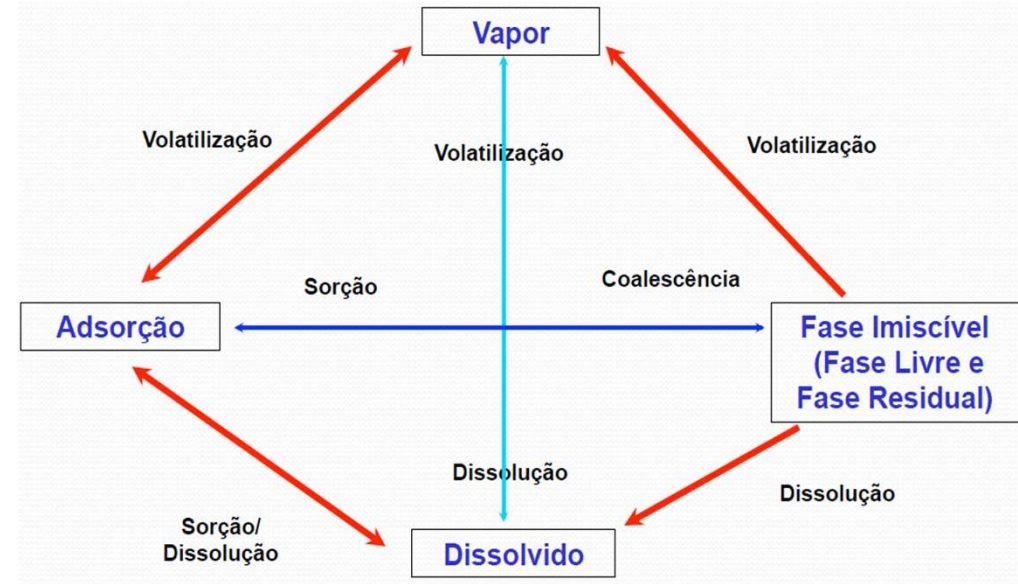
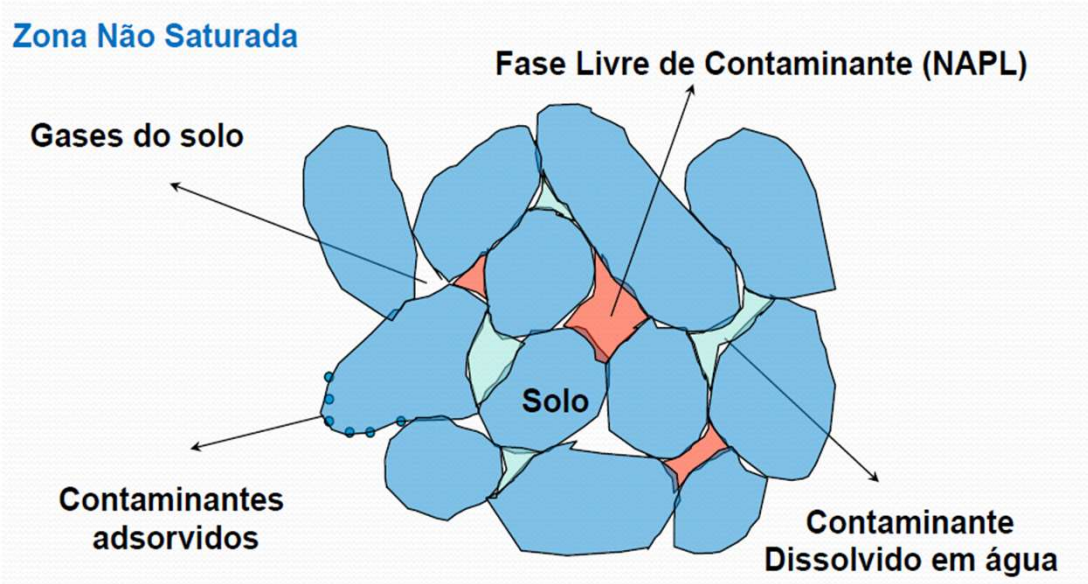


A **biodegradação** ocorre quando microrganismos usam contaminantes como alimento e em sua respiração e os transformam substâncias como gás carbônico, água, íons, etc.



**Reações químicas** com substâncias naturais subterrâneas ou entre os contaminantes podem converter contaminantes em formas menos prejudiciais. O **decaimento** também ocorre naturalmente degradando os contaminantes.

# Mecanismos de Partição





# Mecanismos de Transporte de contaminantes

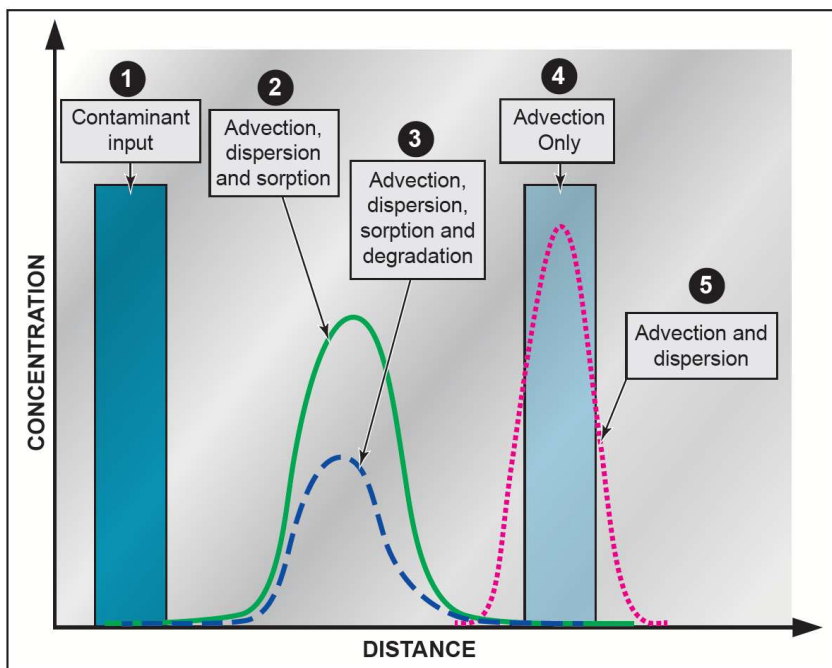


Figura 3: Seção conceitual da linha de fluxo de contaminantes para ilustrar a influência da advecção, dispersão, sorção e degradação, após um determinado período de tempo

## Equação geral de fluxo e transporte (1D)

Varição da concentração no tempo

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[ D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C \right]$$

Termo de retardamento      Termo de dispersão      Termo da advecção      Termo do decaimento

C = concentração do contaminante dissolvido

t = tempo

$D_x$  = dispersão hidrodinâmica (no eixo x),

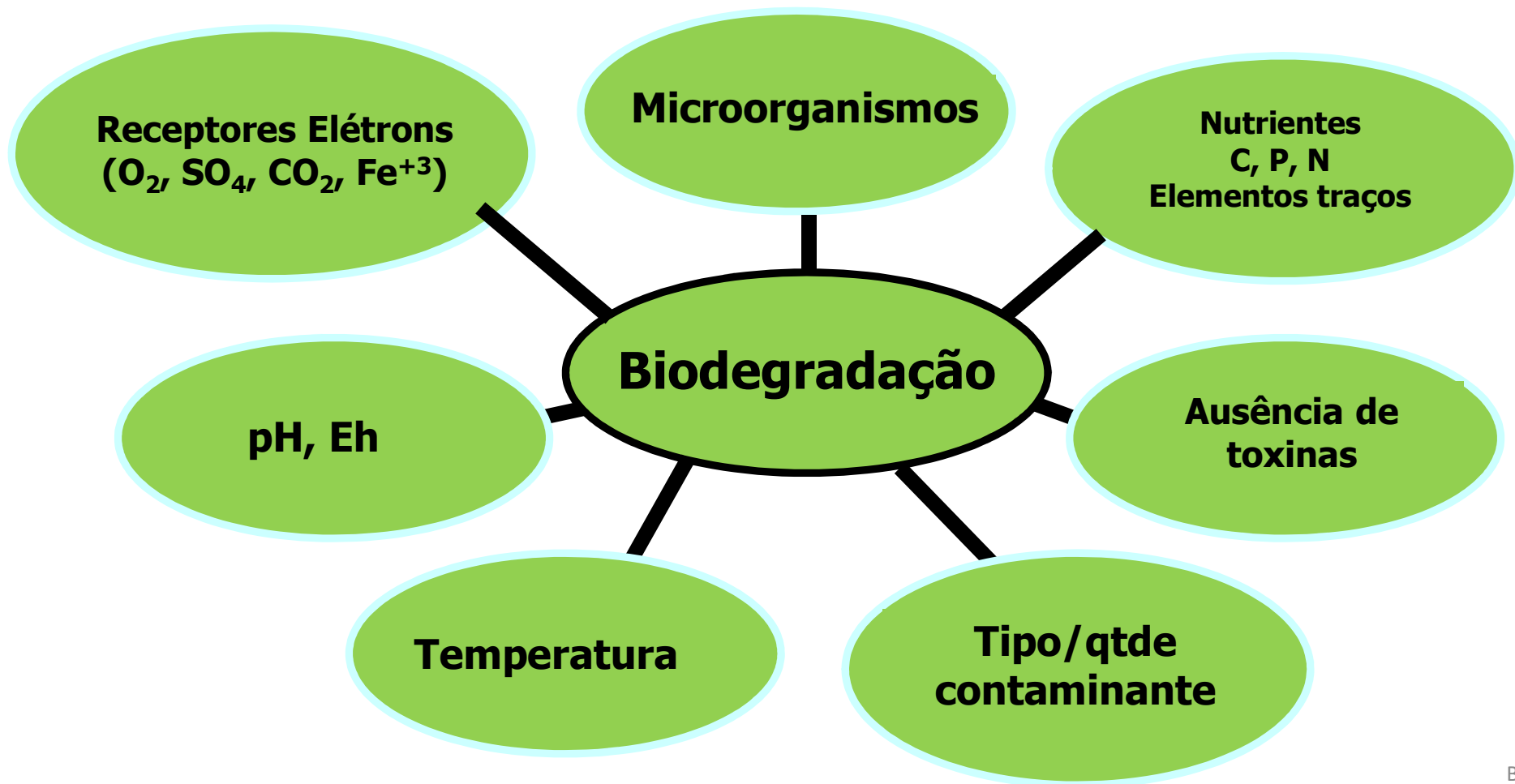
$v_x$  é a velocidade da água subterrânea (no eixo x)

x = distância da fonte

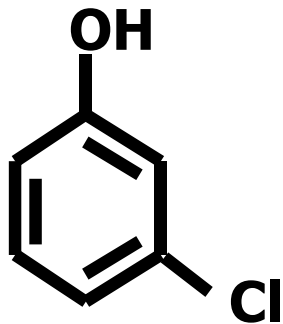
$\lambda$  = constante de degradação

R = fator de retardamento

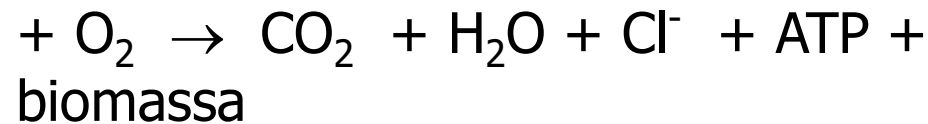
# Requisitos para a Biodegradação



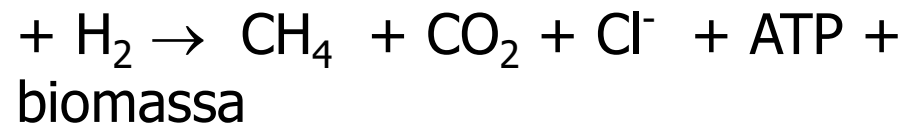
- Conversão de um composto orgânico para formas inorgânicas de carbono ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), água e outros inorgânicos (p.ex.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^-$ )



### Condições Aeróbicas:



### Condições Anaeróbicas:



## Oxidação e Redução

- Oxidação: reação que implica em perda de elétrons:



- Redução: reações em que ocorre ganho de elétrons

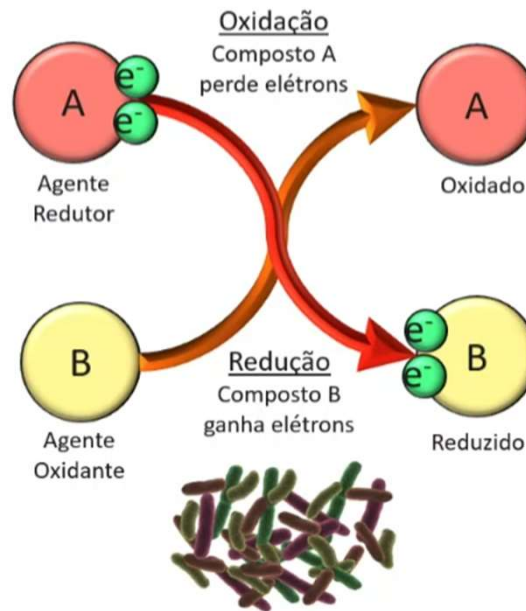


# Reações de oxi-redução catalisadas por microorganismos

Oxidação biológica

Contaminantes  
Doadores de elétrons  
(agente redutor)

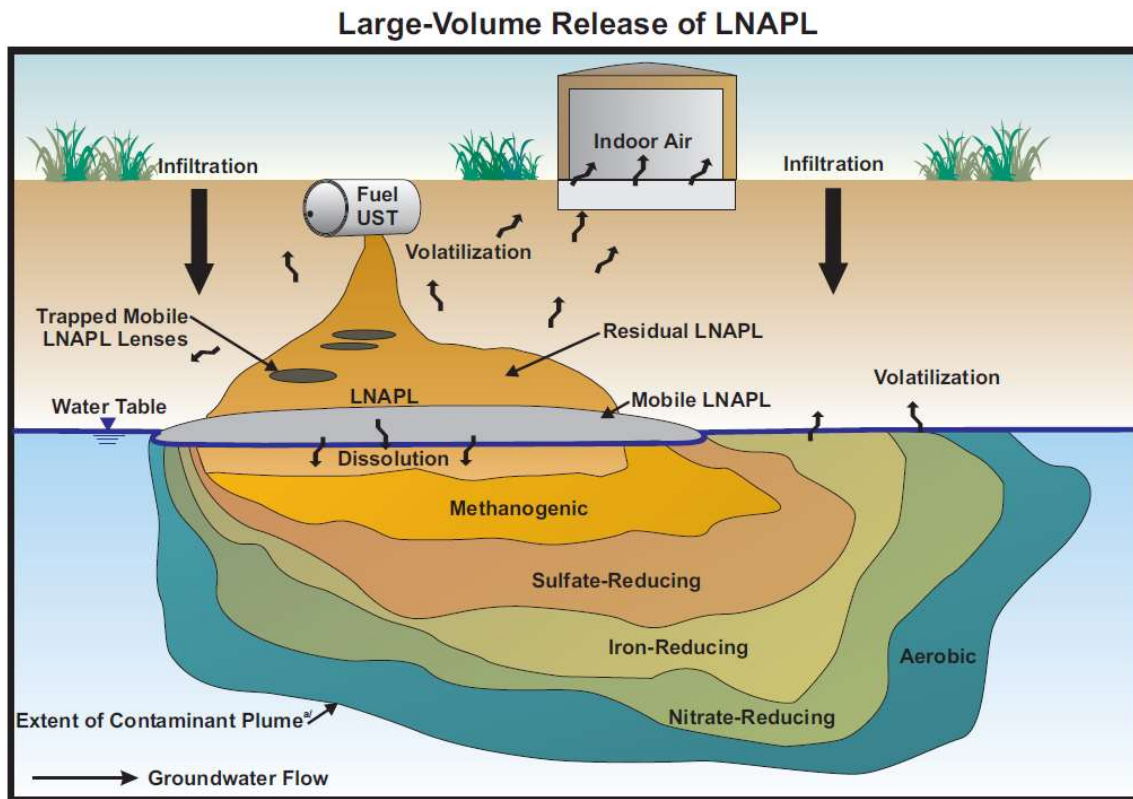
Reagentes  
Aceptores de elétrons  
(agente oxidante)



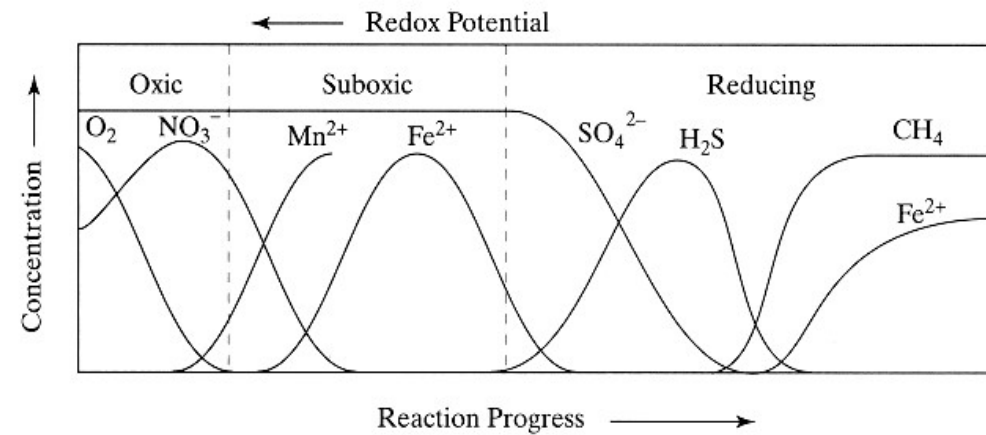
Redução biológica

Reagentes  
Doadores de elétrons  
(agente redutor)

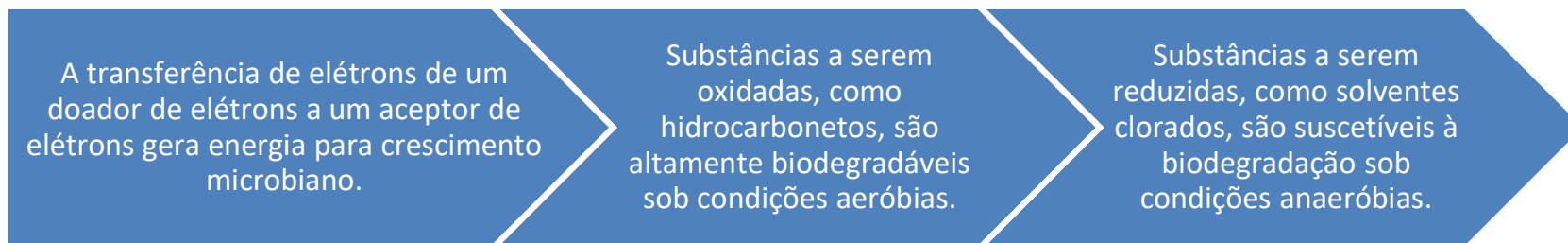
Contaminantes  
Aceptores de elétrons  
(agente oxidante)



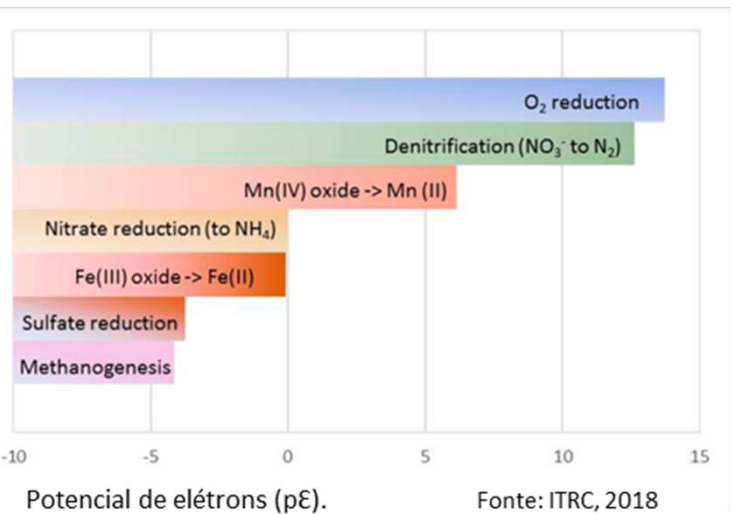
## Biodegradação de Hidrocarbonetos



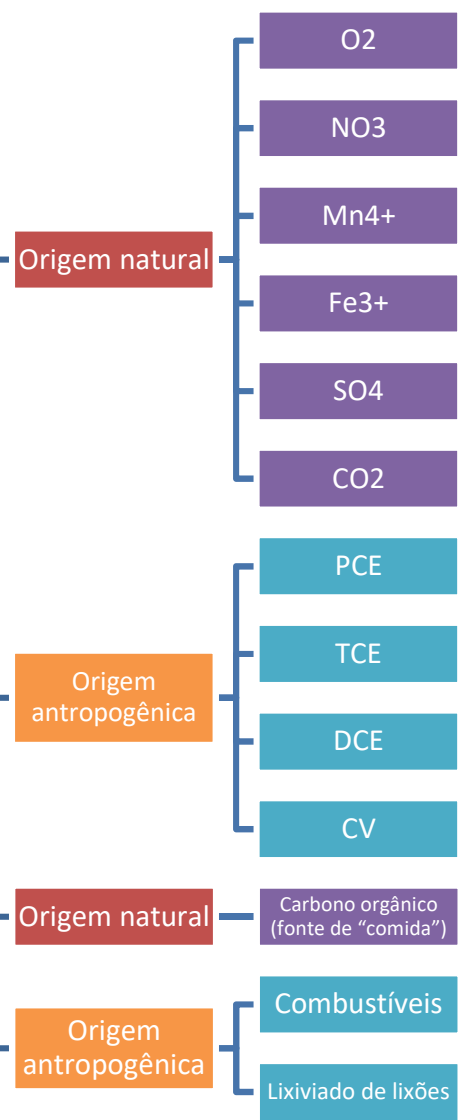
Seqüência típica das zonas de atividade biológica em uma pluma de contaminação (AFCEE, 2004)



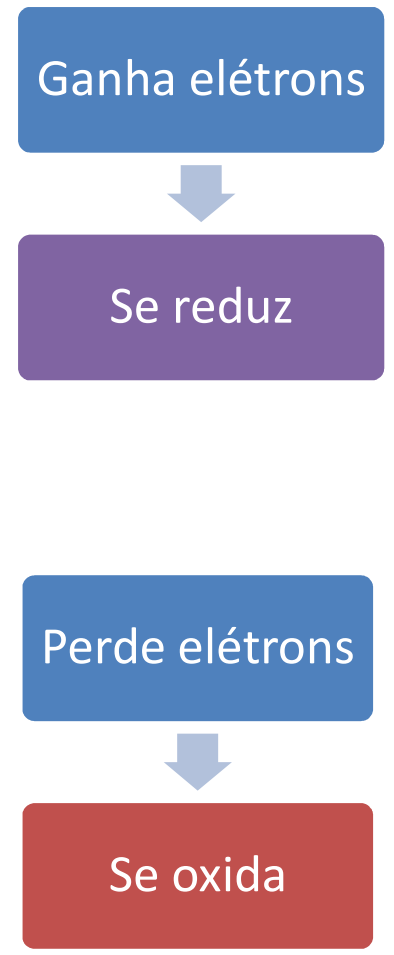
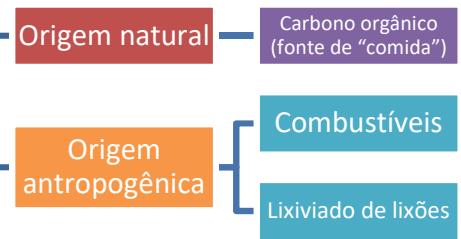
# Processos Biogeoquímicos de biodegradação de contaminantes



## Aceptores de elétrons



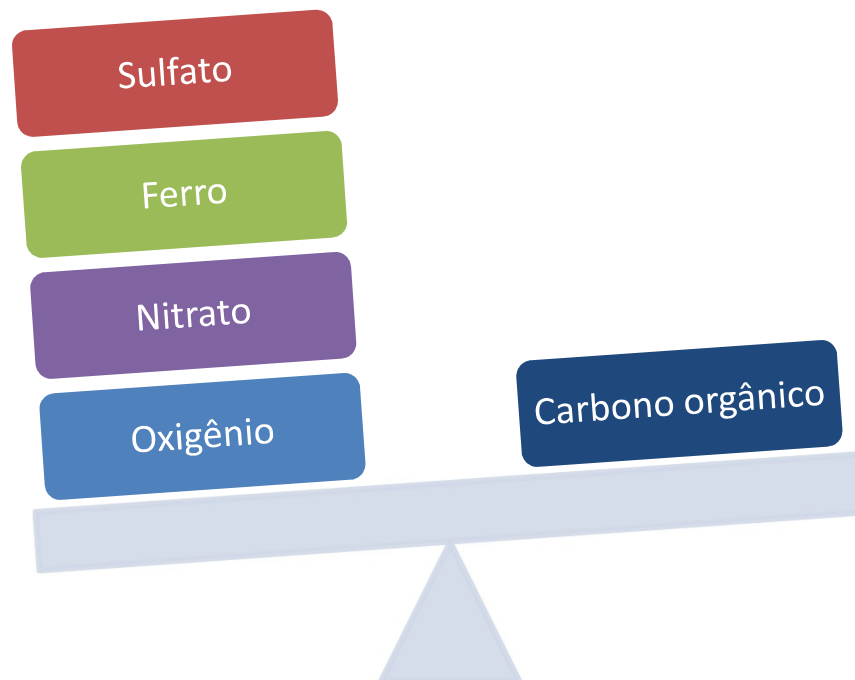
## Doadores de elétrons



# Aceptores e doadores de elétrons

Aceptores  
de elétrons

Doadores  
de elétrons

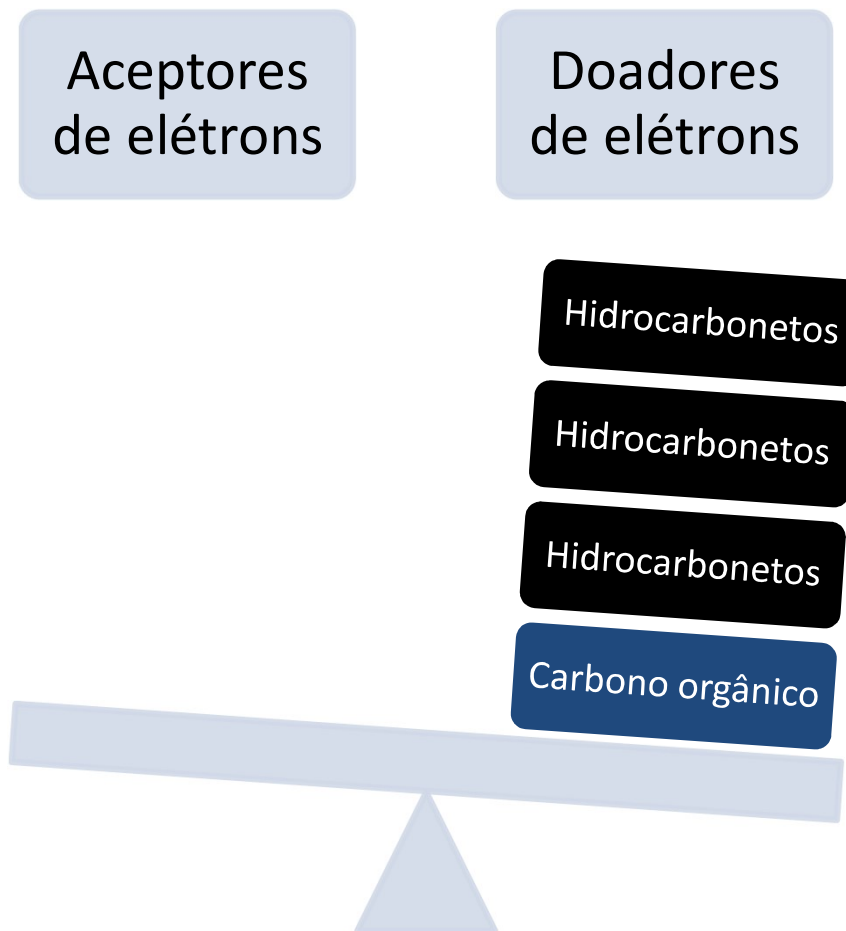


Exemplo de aquífero não impactado. Existe um excesso de aceptores de elétrons.

Fonte: Ryan Oesterreich, Arcadis US (2019)

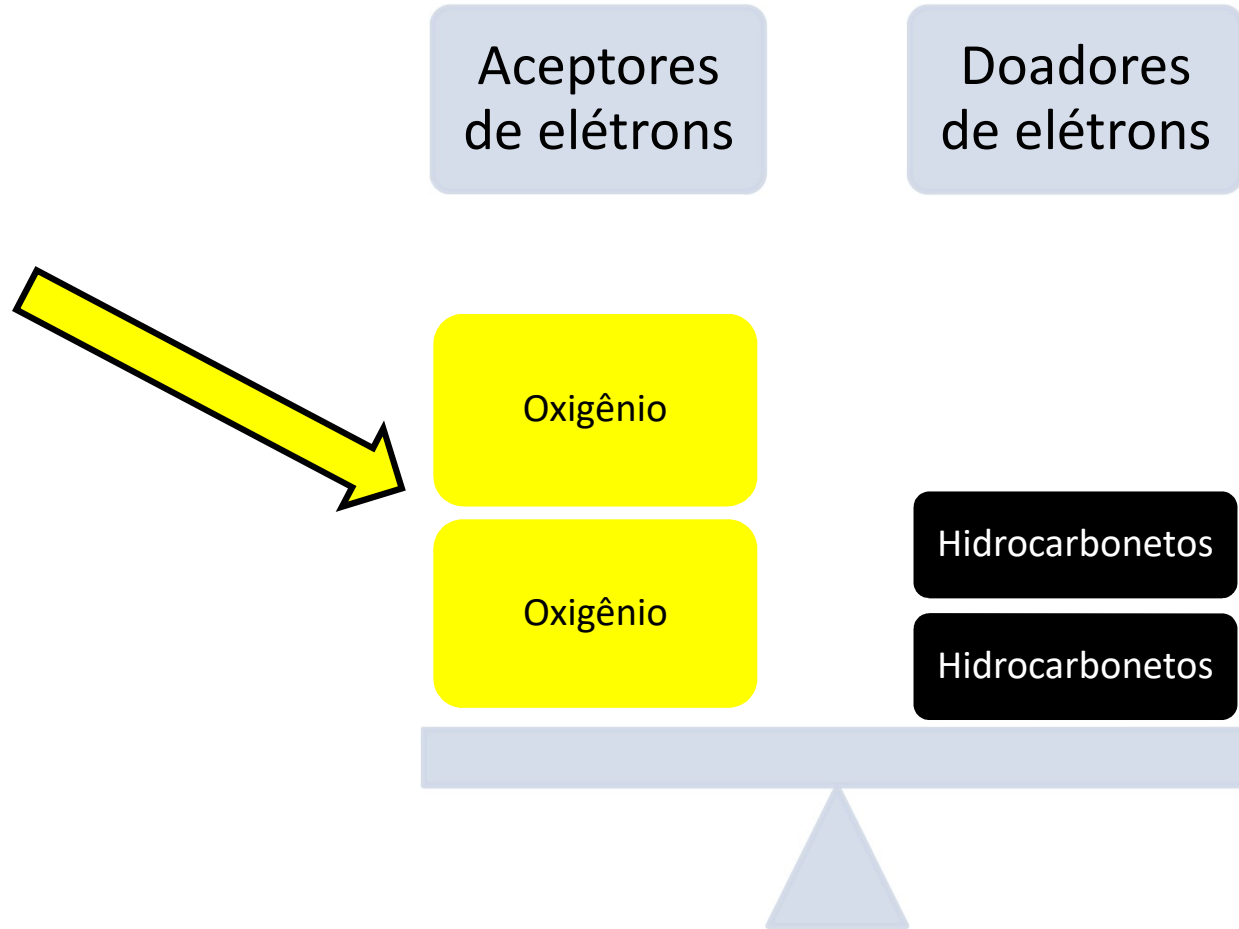


# Contaminação por de hidrocarbonetos de petróleo

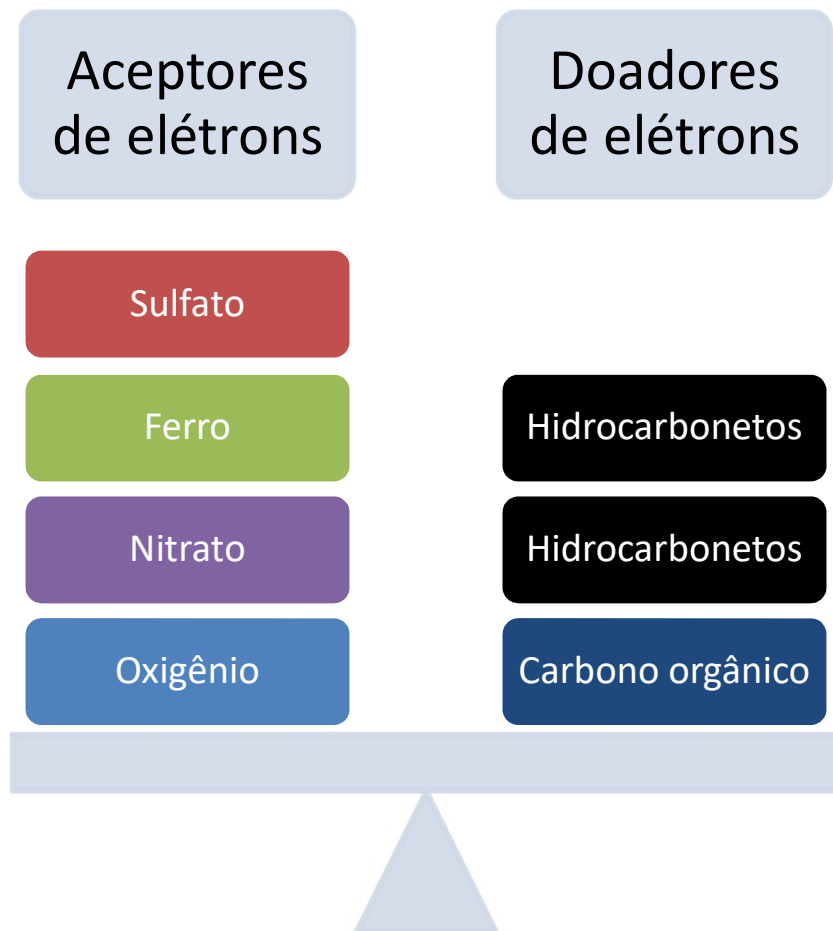


Fonte: Ryan Oesterreich, Arcadis US (2019)

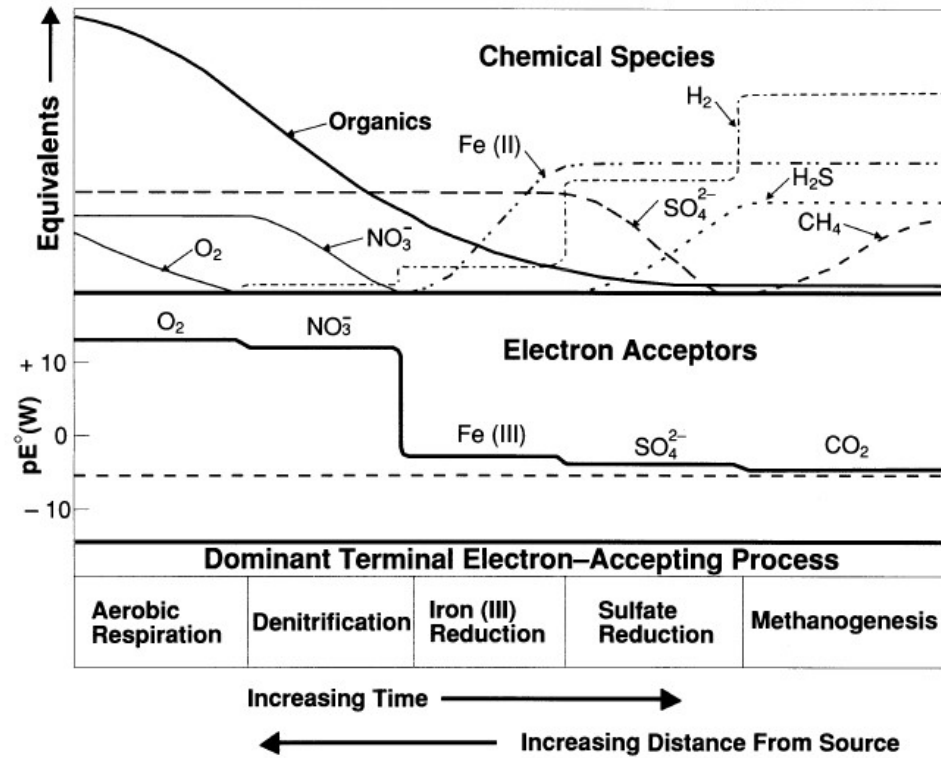
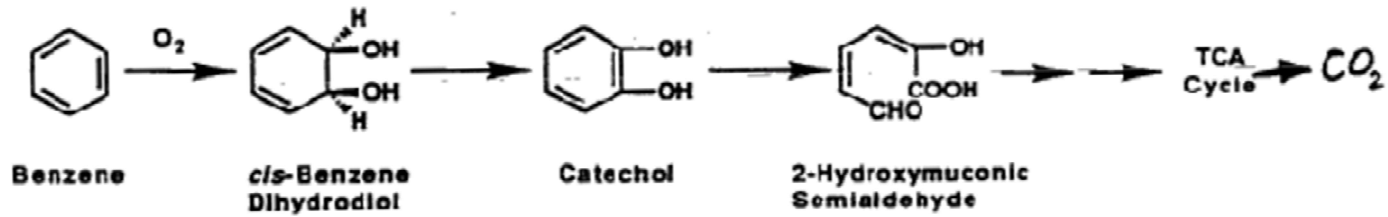
# Remediação – Oxidação aeróbica



# ANM de hidrocarbonetos de petróleo



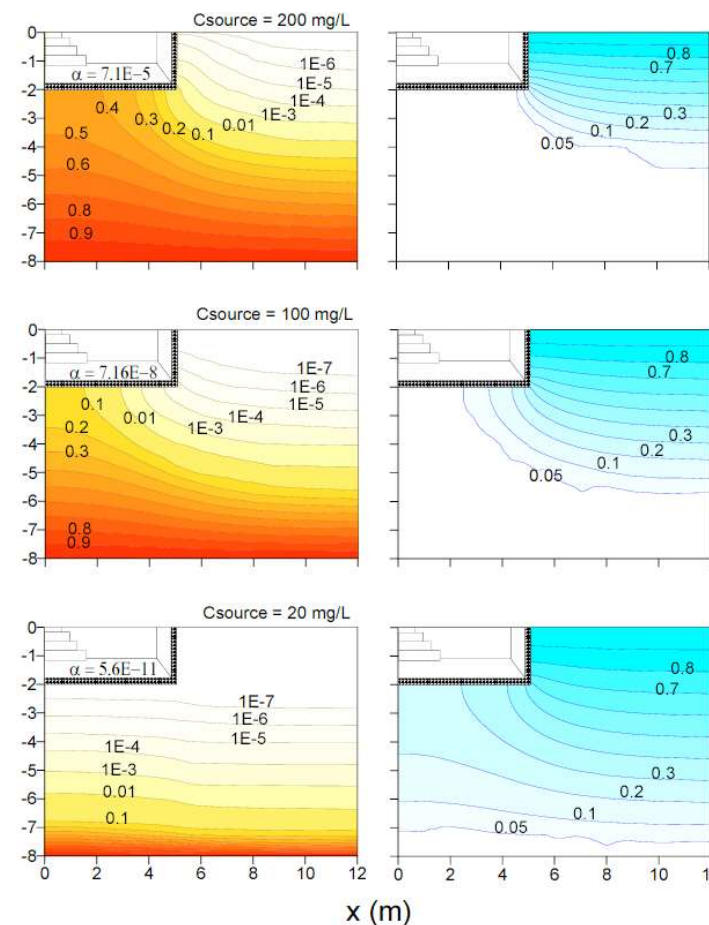
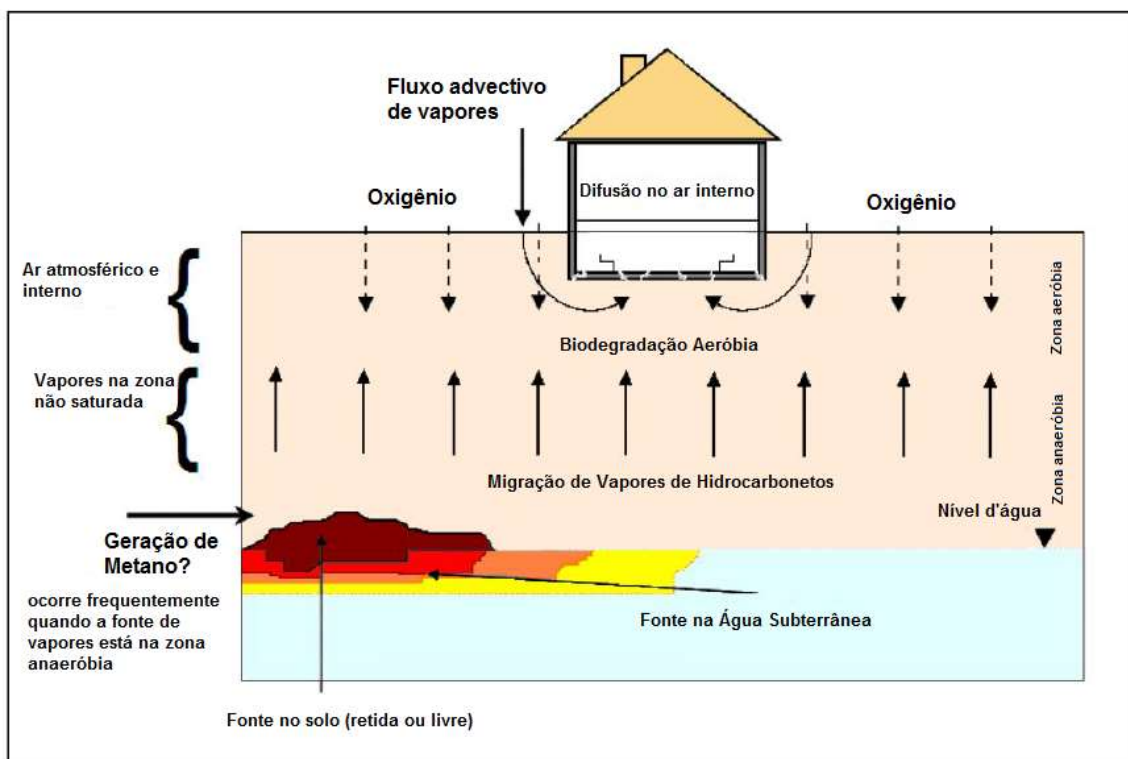
Fonte: Ryan Oesterreich, Arcadis US (2019)



Modelo conceitual da evolução geoquímica das água subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo

(Fonte: Wiedemeier et al, 1999).

# Atenuação dos vapores de hidrocarbonetos de petróleo



Golveia, 2020.

<https://doi.org/10.14295/holos.v18i2.12307>

3-D modeling of hydrocarbon vapors showing the effects of bioattenuation (Abreu & Johnson 2006) – CRC CARE, 2013

# Influência do Etanol na atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo



<https://www.youtube.com/watch?v=tI0ZwAnWrmQ>



## Aplicações da ANM



Como técnica de polimento após a aplicação de uma ou mais técnicas ativas de remediação

Em *sites* onde as concentrações estão próximas às CMAs (concentrações máximas aceitáveis), porém os riscos estão sendo controlados

Ferramentas de ANM podem ser utilizadas para estimar o tempo necessário de um polígono de restrição de uso da água subterrânea

Em *sites* onde o prazo para remediação não é um fator preponderante

## Limitações da aplicação da ANM

É necessário um modelo conceitual bastante robusto

Não deverá ser utilizada quando existe fonte de contaminação ativa, ou há a presença de fase livre (*Natural Source Zone Depletion - NSZD*)

Não deve ser utilizada quando há risco iminente

Pode não ser bem sucedida quando não há aceptores/doadores de elétrons e nutrientes em concentrações suficientes

Pode não ser bem sucedida quando o ambiente geoquímico é desfavorável

Necessidade de, no mínimo, 4 dados históricos de concentração para sua avaliação



## Concentrações das SQIs

Concentrações históricas das SQIs na água subterrânea

## Parâmetros físicos

Fração de carbono orgânico

Densidade aparente

Porosidade total e efetiva

Condutividade hidráulica

## Parâmetros de biodegradação

Oxigênio dissolvido

pH

ORP

Nitrato

Mn II

Fe II

Sulfato

Metano

Alcalinidade

Carbono orgânico total

## Parâmetros dos gases

Teor de O<sub>2</sub> (%)

Metano (%)

CO<sub>2</sub> (%)

H<sub>2</sub>S (ppm)

H<sub>2</sub> (ppm)

Pressão

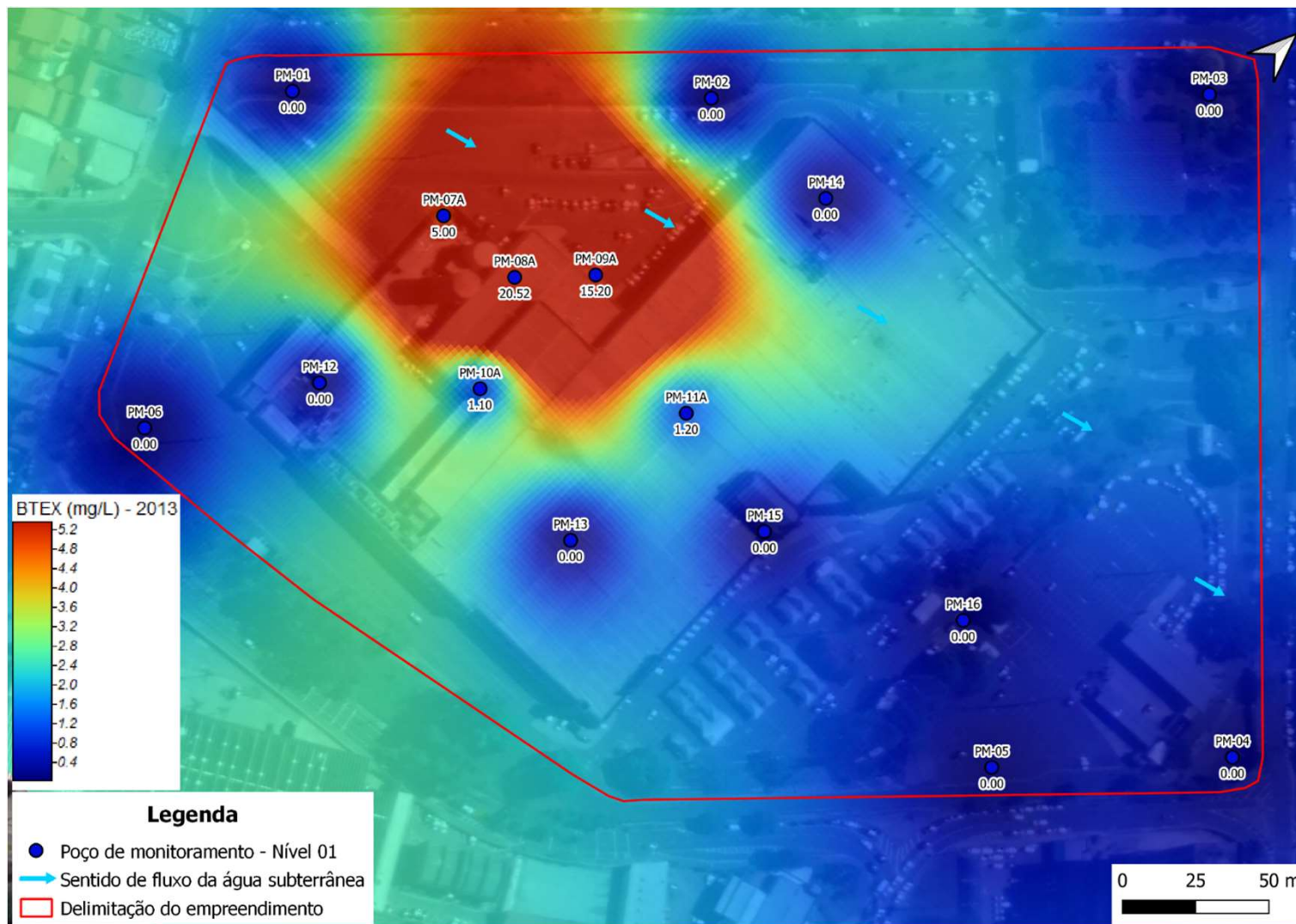
VOC (ppm)



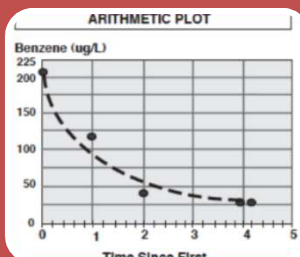
## Modelo conceitual

- Site industrial ativo
- Indústria mecânica
- Investigações realizadas em 2010
- Identificação de fase livre em 2010, devido a vazamento de combustível em tanques
- Impactos delimitados tridimensionalmente
- Remoção da fase livre entre 2010 e 2013
- Aplicação de ANM a partir de 2013

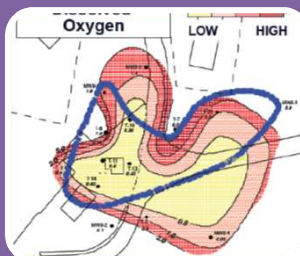
# BTEX (mg/L) em 2013



**Meta de remediação (CMA)**  
 Xilenos, ingestão  
 0,50 mg/L  
 (Portaria GM/MS nº 888/2021)



**LOE 1** - Dados históricos da qualidade da água subterrânea, vapores e/ou solo que demonstrem uma tendência clara e significativa de diminuição da massa e/ou concentração do contaminante ao longo do tempo em pontos apropriados de monitoramento ou amostragem.



**LOE 2** - Dados hidrogeológicos e geoquímicos podem ser utilizados para demonstrar indiretamente os tipos de processos de atenuação natural ativos no site, e a taxa na qual tais processos reduzirão as concentrações dos contaminantes aos níveis requeridos.



**LOE 3** - Dados de campo ou estudos de microcosmo que podem demonstrar a ocorrência de um processo particular de atenuação natural no site e a sua habilidade em degradar as substâncias químicas de interesse (SQIs).

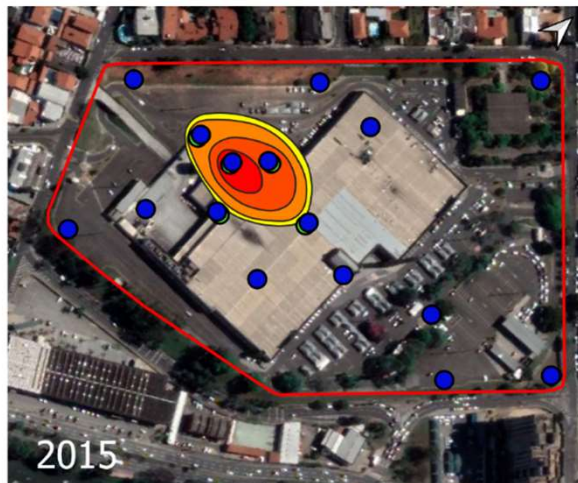
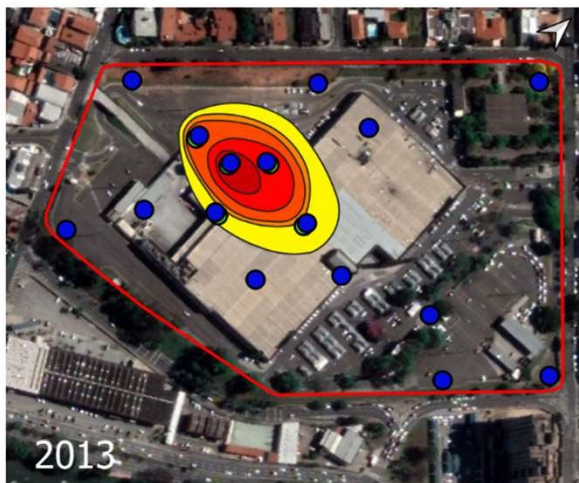
Ensaio utilizado quando se necessita avaliar um tipo de reação específico. Raramente avaliada.

## 1ª Linha de Evidência

Análise visual das plumas

Análise Mann-Kendall

# BTEX (mg/L) entre 2013 e 2021



## Legenda

- BTEX - Entre 1 e 2 mg/L
- BTEX - Entre 2 e 4 mg/L
- BTEX - Entre 4 e 8 mg/L
- BTEX - Entre 8 e 16 mg/L
- BTEX - Maior que 16 mg/L
- Poço de monitoramento - Nível 01
- Poço de monitoramento - Nível 02
- Delimitação do empreendimento

0 50 100 m



## 1ª Linha de Evidência

Análise visual das plumas

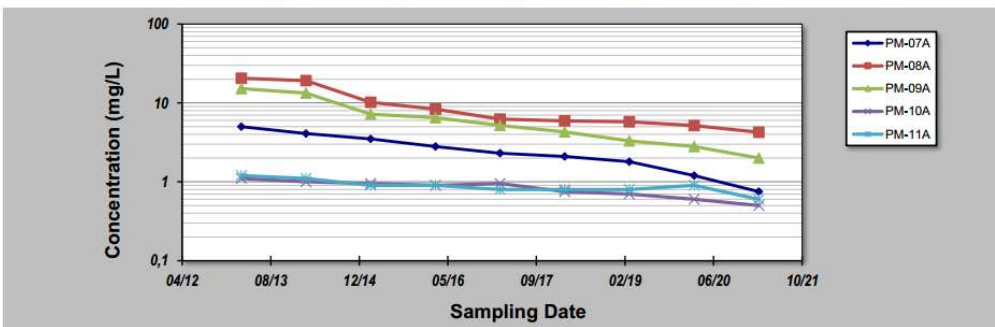
Análise Mann-Kendall



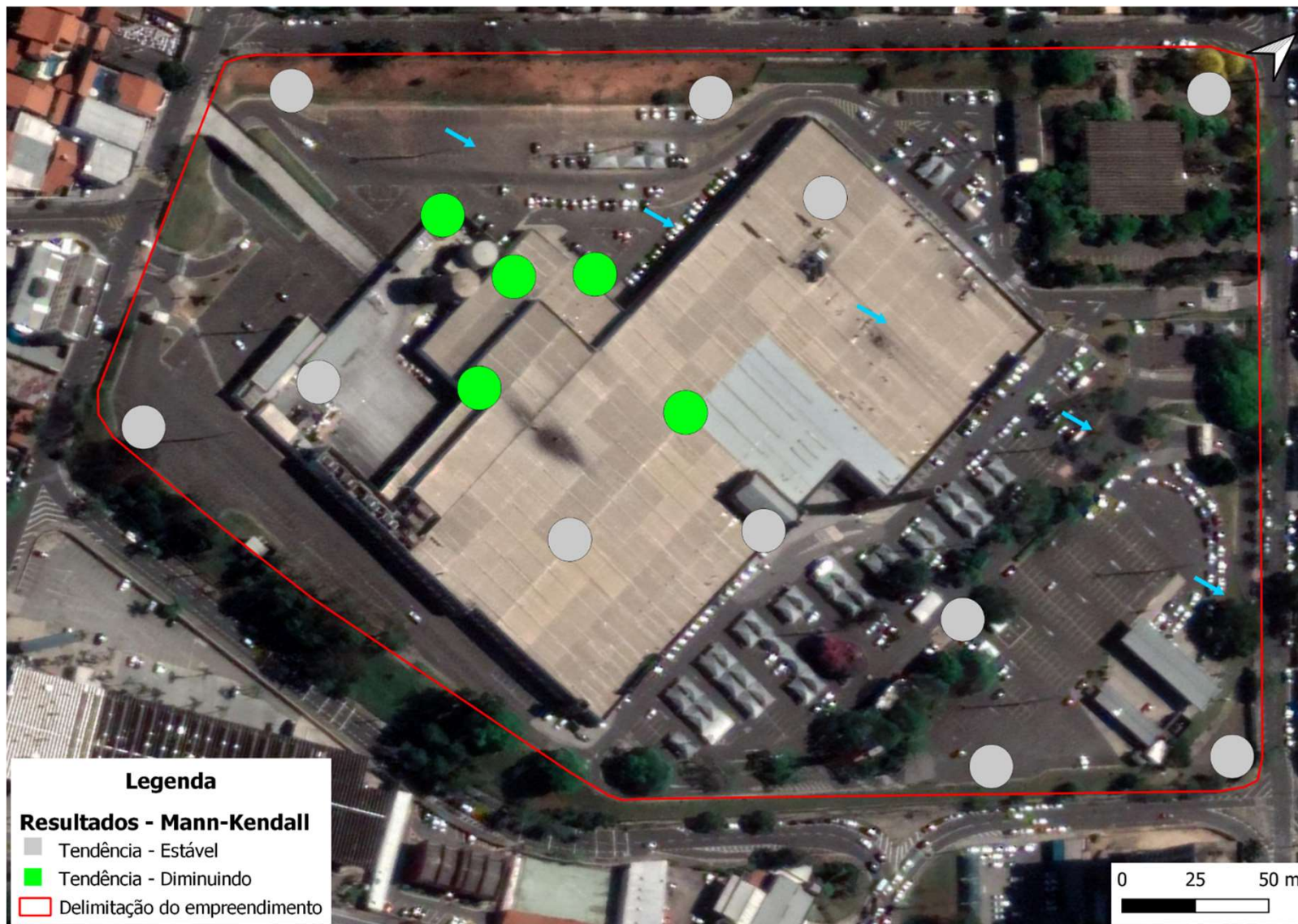
### GSI MANN-KENDALL TOOLKIT for Constituent Trend Analysis

Evaluation Date:	01/mar/22	Job ID:	LNAPL AESAS			
Facility Name:	AESAS	Constituent:	BTEX			
Conducted By:	Diego Silva	Concentration Units:	mg/L			
Sampling Point ID:	PM-07A	PM-08A	PM-09A	PM-10A	PM-11A	
Sampling Event	Sampling Date	BTEX CONCENTRATION (mg/L)				
1	1-Mar-13	5,00	20,52	15,20	1,10	1,20
2	1-Mar-14	4,10	19,20	13,30	1,00	1,10
3	1-Mar-15	3,50	10,20	7,20	0,95	0,90
4	1-Mar-16	2,80	8,35	6,50	0,90	0,90
5	1-Mar-17	2,30	6,23	5,20	0,95	0,80
6	1-Mar-18	2,10	5,92	4,30	0,75	0,80
7	1-Mar-19	1,80	5,75	3,30	0,70	0,80
8	1-Mar-20	1,20	5,15	2,80	0,60	0,90
9	1-Mar-21	0,75	4,25	2,00	0,50	0,60
10						
11						
12						
13						
14						
15						
16						
17						
18						
19						
20						
Coefficient of Variation:	0,53	0,65	0,70	0,24	0,20	
Mann-Kendall Statistic (S):	-36	-36	-36	-33	-24	
Confidence Factor:	>99,9%	>99,9%	>99,9%	>99,9%	99,4%	
Concentration Trend:	Decreasing	Decreasing	Decreasing	Decreasing	Decreasing	

- Método estatístico utilizado para identificar tendências de dados de água subterrânea para fins de monitoramento de conformidade, avaliação do local e monitoramento do desempenho de ações de remediação de águas subterrâneas
- *Download* em [GSI Mann Kendall Toolkit - GSI Environmental Inc.](#)









## 2ª Linha de Evidência



Análise visual dos mapas de isoconcentrações

Capacidade de assimilação



# Análise visual dos mapas de isoconcentrações



Parâmetro	Condição desejável no centro de massa	Por quê?
Oxigênio dissolvido	Degradação aeróbica > 0,5 mg/L Degradação anaeróbica < 0,5 mg/L	É consumido durante os processos aeróbicos de degradação dos contaminantes, e valores baixos de OD podem indicar que essas atividades estão ocorrendo. Condições anaeróbicas de redução apoiam a formação de espécies minerais reduzidas (reativas).
Potencial de Oxirredução	Positivo - Processos aeróbicos Negativo - Processos anaeróbicos	É a medida da espontaneidade ou tendência de uma espécie química em adquirir elétrons e, desse modo, ser reduzida. A biodegradação de um substrato consome o OD e outros aceptores de elétrons presentes no aquífero, além de diminuir o ORP da água subterrânea.
Nitrato	Baixas concentrações < 1mg/L	Após a depleção de oxigênio dissolvido, ocorre a redução do nitrato, utilizado como aceptor de elétrons. Valores baixos de nitrato ou sua ausência podem indicar seu consumo no processo de biodegradação.
Manganês dissolvido	Altas concentrações > <i>background</i>	Após a depleção do nitrato, ocorre a redução do Mn+4 para o Mn+2 (dissolvido). Portanto, nos locais onde existe a maior concentração de manganês dissolvido, maior é a possibilidade da ocorrência da redução do manganês durante o processo de biodegradação.
Ferro dissolvido	Altas concentrações > 1 mg/L	Após a depleção de manganês, ocorre a redução do Fe+3 para o Fe+2 (dissolvido). Portanto, nos locais onde existe a maior concentração de ferro dissolvido, maior é a possibilidade da ocorrência da redução do ferro durante o processo de decloração redutiva.
Sulfato	Presente, porém concentração diminui com a distância < 20 mg/L	Após a depleção de ferro, ocorre a redução de sulfato (SO4-2) a sulfeto (S-2). Portanto, essas condições confirmam que o sulfato está disponível e sendo reduzido.
Sulfeto	Altas concentrações > 1 mg/L	Essas condições confirmam a redução do sulfato.

Fonte: USEPA (1998) e AFCEE (2004)



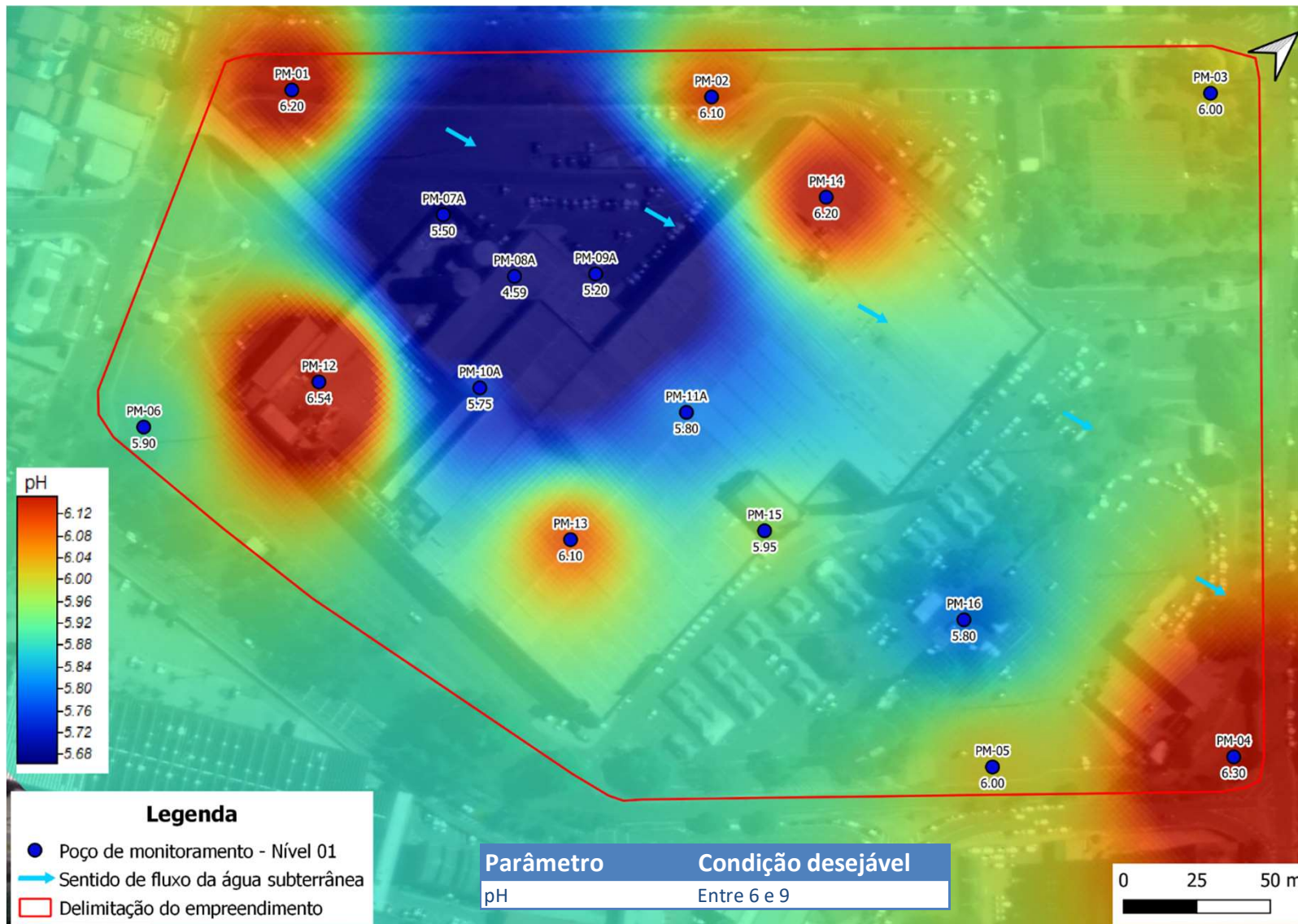
# Análise visual dos mapas de isoconcentrações



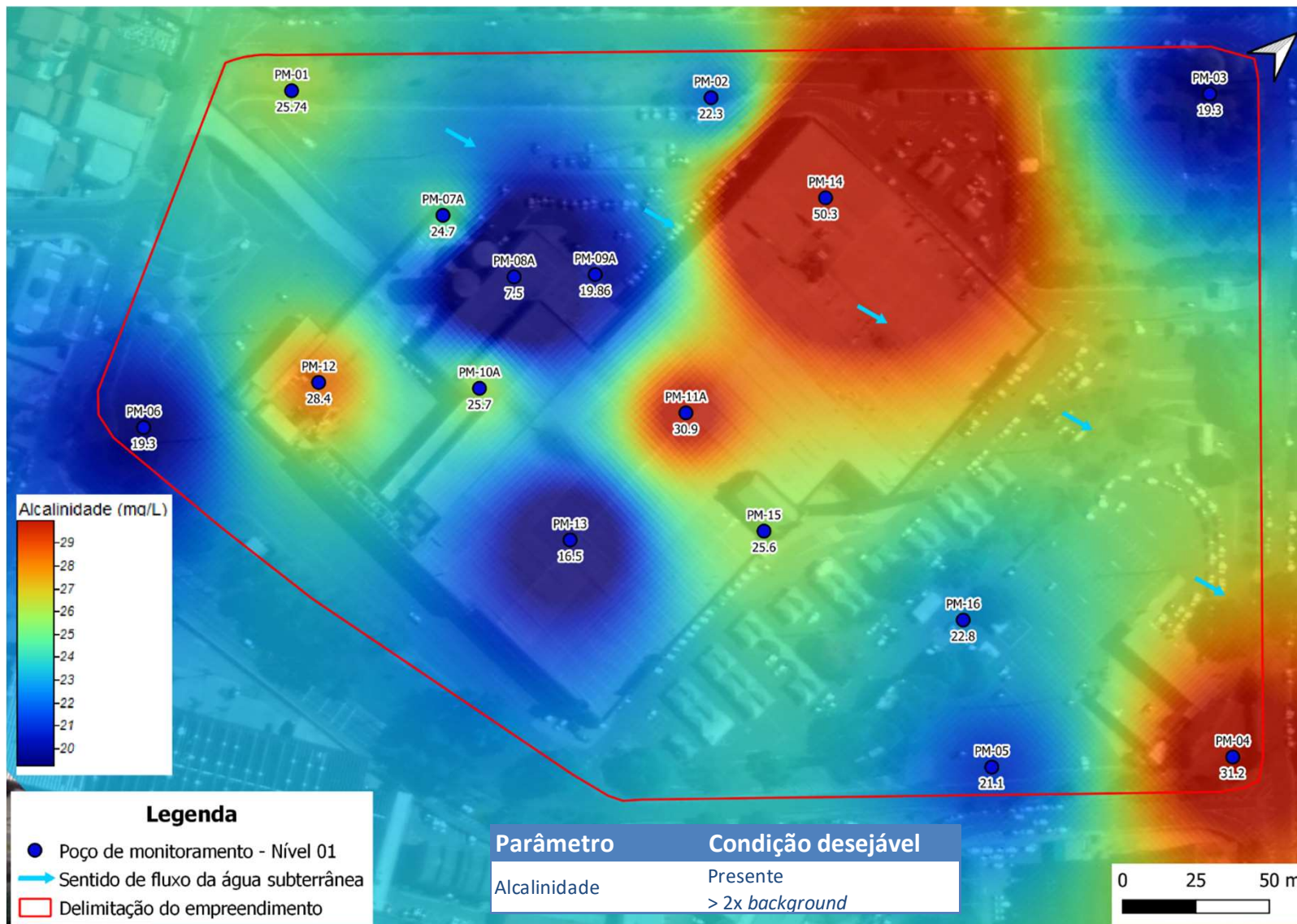
Parâmetro	Condição desejável no centro de massa	Por quê?
Metano	Altas concentrações > 0,5 mg/L	A metanogênese (geração de metano) é o processo final de degradação anaeróbica. Portanto, espera-se uma concentração maior de metano dissolvido nos locais de maior concentração das SQIs em processo de degradação. Entretanto, a existência de metano em qualquer concentração pode ser considerada como indício de degradação de contaminantes.
Alcalinidade	Presente > 2x <i>background</i>	Parâmetro importante na manutenção de uma faixa ideal de pH, essencial à sobrevivência dos microrganismos necessários à biodegradação dos contaminantes. Durante este processo, o pH pode baixar a níveis nocivos a esses microrganismos.
pH	Entre 6 e 9	A fermentação da matéria orgânica durante o processo de biodegradação pode diminuir significativamente o pH.
Condutividade elétrica	Alta > <i>background</i>	Está relacionada à quantidade de íons no meio, que podem ser provenientes da presença de contaminantes e/ou da degradação destas substâncias.

Fonte: USEPA (1998) e AFCEE (2004)

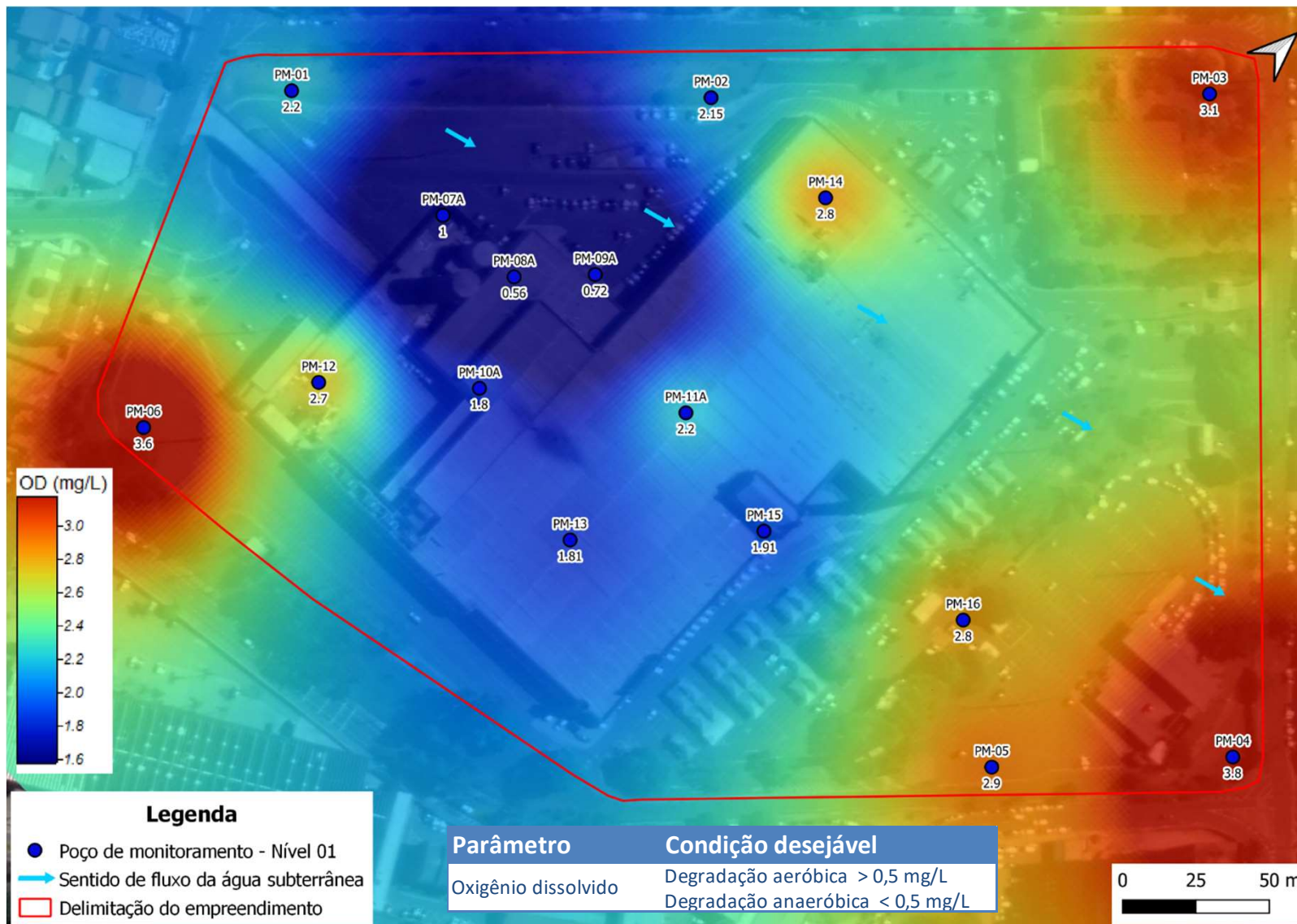
pH



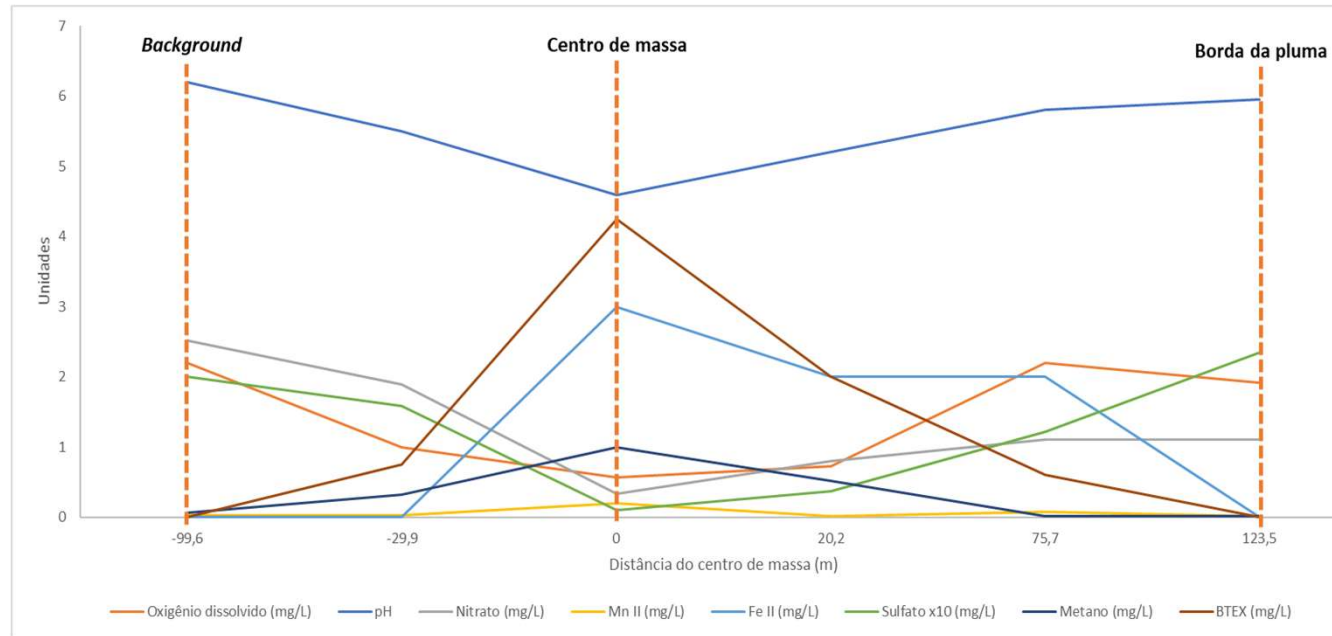
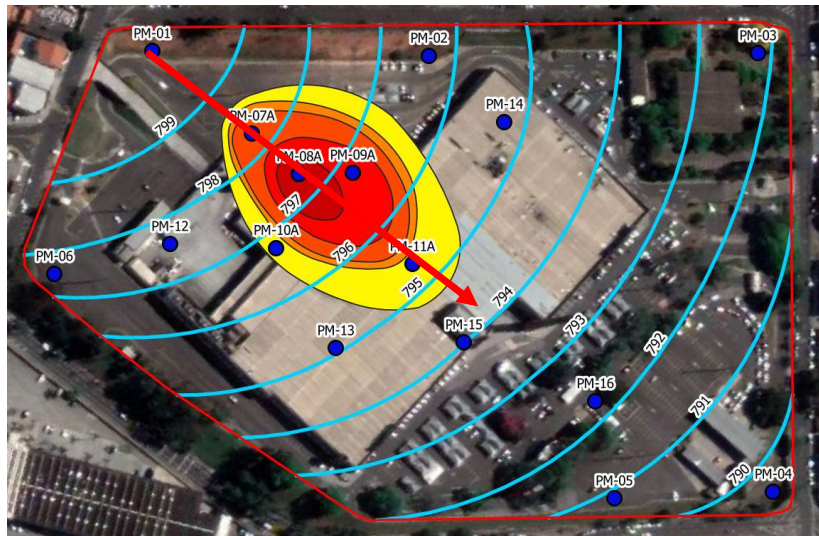
# Alcalinidade



OD



# Análise visual dos mapas de isoconcentrações







## 2ª Linha de Evidência

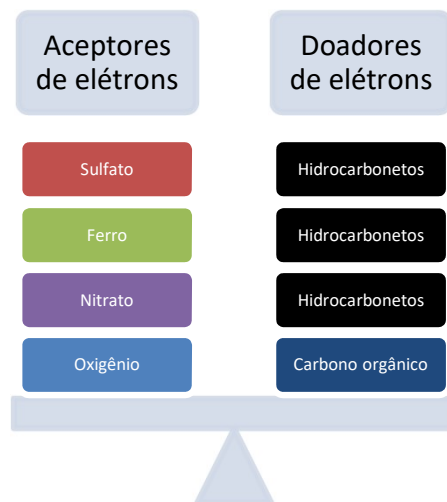
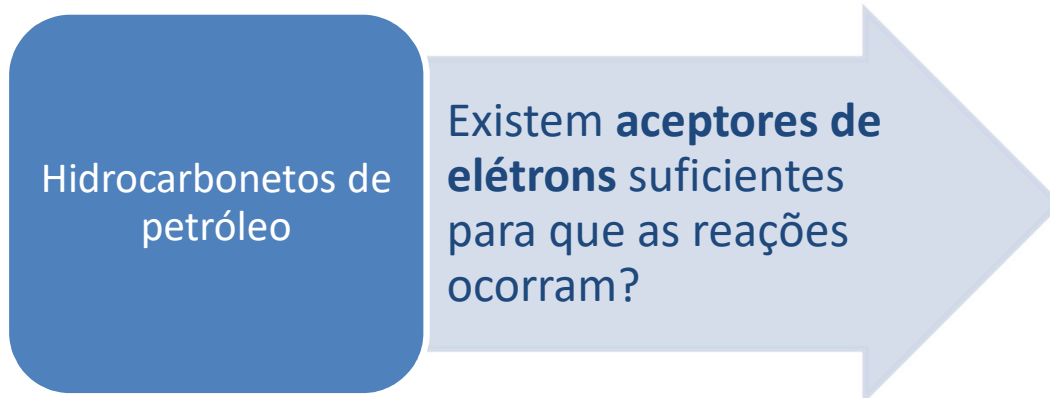


Análise visual dos mapas de isoconcentrações

Capacidade de assimilação

# Capacidade de assimilação

A **Capacidade de Assimilação (CA)** é a capacidade que um aquífero possui de degradar os contaminantes existentes através dos aceptores de elétrons encontrados no aquífero.

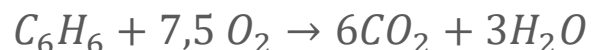




## Capacidade de assimilação



Na ausência da produção celular microbiológica (caso mais restritivo), a oxidação (mineralização) do benzeno a dióxido de carbono e água, é dada por:



7,5 mols de oxigênio são necessários para metabolizar 1 mol de benzeno.

Em uma base mássica, a razão benzeno/ oxigênio é de 1:3,08, ou seja, 1 mg de benzeno necessita de 3,08 mg de oxigênio para ser metabolizado completamente na ausência de produção celular microbiana (WIEDEMEIER et al., 1999).



# Capacidade de assimilação



$$CA = FU \times |C_b - C_f|$$

Onde:

CA = Capacidade de Assimilação de Hidrocarboneto (HC) biodegradado utilizando um Aceptor de Elétron (AE) (mg HC/L);

FU = Fator de Utilização do Hidrocarboneto em questão (mg HC / mg AE);

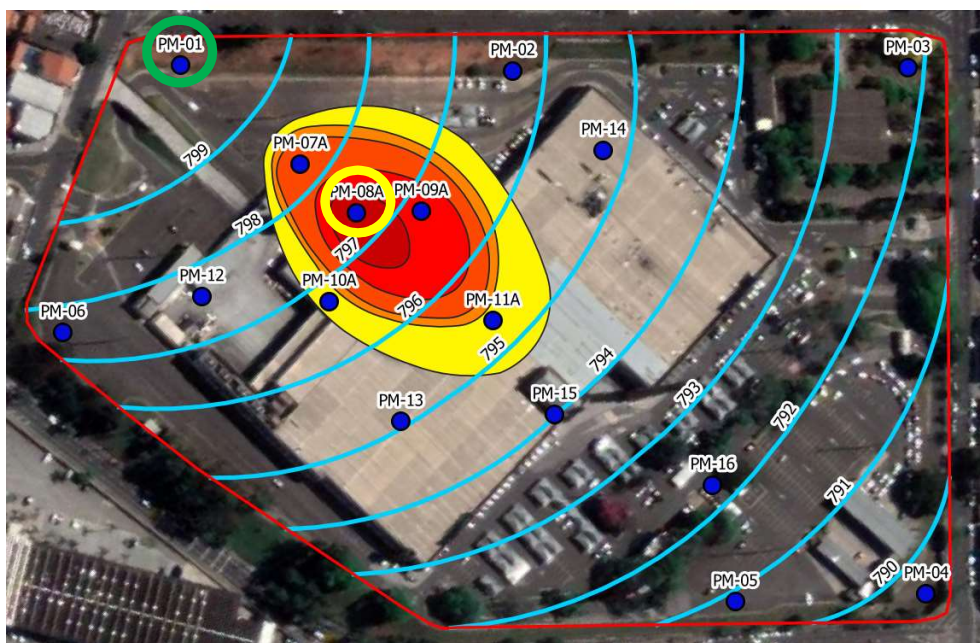
C<sub>b</sub> = Concentração de *background* (inicial) dos aceptores de elétrons,

C<sub>f</sub> = Concentração na fonte de contaminação dos aceptores de elétrons.

O **fator de utilização** é calculado através da razão de massa entre cada composto degradado e o aceptor de elétrons. Portanto, o fator de utilização do oxigênio na degradação de benzeno é  $0,32 \text{ mg}_{\text{BTEX}}/\text{mg}_{\text{Oxigênio}}$  (AFCEE, 2004).

# Capacidade de assimilação

ID	BTEX	OD	Nitrato	Mn II	Fe II	Sulfato	Metano	Alcalinidade
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
PM-01 ( <i>Background</i> )	< LQ	2,20	2,52	0,03	< LQ	20,03	0,06	25,74
PM-08A (Centro de massa)	4,25	0,56	0,33	0,20	3,00	1,05	1,00	7,50



Aceptor de elétron/ Subproduto metabólico	<i>Background</i>	Centro de massa	CA (mg HC/L)
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	2,20	0,56	0,52
Nitrato (mg/L)	2,52	0,03	0,52
Ferro II (mg/L)	0,00	3,00	0,15
Sulfato (mg/L)	20,03	1,05	3,99
Metano (mg/L)	0,06	1,00	1,20
<b>Total</b>			<b>6,39</b>



# Bioscreen



An official website of the United States government [Here's how you know](#)



Search EPA.gov



Environmental Topics

Laws & Regulations

Report a Violation

About EPA

Related Topics: [Water Research](#) | [Land Research](#)

[CONTACT US](#)

## BIOSCREEN, Natural Attenuation Decision Support System

BIOSCREEN is a screening model that simulates remediation through natural attenuation of dissolved hydrocarbons at petroleum fuel release sites. The model is designed to simulate biodegradation by both aerobic and anaerobic reactions.

This screening tool will allow ground water remediation managers to identify sites where natural attenuation is most likely to be protective of human health and the environment. It will also allow regulators to carry out an independent assessment of treatability studies and remedial investigations that propose the use of natural attenuation.

This software, programmed in the Microsoft Excel spreadsheet environment and based on the Domenico analytical solute transport model, has the ability to simulate advection, dispersion, adsorption, and aerobic decay, as well as anaerobic reactions that have been shown to be the dominant biodegradation processes at many petroleum release sites. BIOSCREEN includes three different model types:

- Solute transport without decay

### Ask a Technical Expert

Got a question about our research model? Want to give us feedback? Contact a technical expert about [BIOSCREEN](#).

- Ferramenta gratuita programada em Excel que simula a remediação através da atenuação natural de hidrocarbonetos dissolvidos;
- O modelo é projetado para simular a biodegradação por reações aeróbicas e anaeróbicas;
- Permite a identificação de *sites* onde a atenuação natural pode ser aplicável;
- *Download* em <https://www.epa.gov/water-research/bioscreen-natural-attenuation-decision-support-system>

# BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System

Air Force Center for Environmental Excellence

Version 1.4

Keesler AFB  
SWMU 66  
Run Name

### Data Input Instructions:

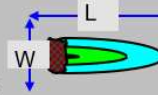
- 115 (grey cell) → 1. Enter value directly....or
- ↑ or 0,02 (white cell) → 2. Calculate by filling in grey cells below. (To restore formulas, hit button below).
- Variable\* → Data used directly in model.
- 20 (black cell) → Value calculated by model. (Don't enter any data).

## 1. HYDROGEOLOGY

Seepage Velocity*	Vs	113,8	(ft/yr)
or		↑	
Hydraulic Conductivity	K	1,1E-02	(cm/sec)
Hydraulic Gradient	i	0,003	(ft/ft)
Porosity	n	0,3	(-)

## 5. GENERAL

Modeled Area Length*	320	(ft)
Modeled Area Width*	200	(ft)
Simulation Time*	6	(yr)



## 2. DISPERSION

Longitudinal Dispersivity*	alpha x	13,3	(ft)
Transverse Dispersivity*	alpha y	1,3	(ft)
Vertical Dispersivity*	alpha z	0,0	(ft)
or		↑	
Estimated Plume Length	Lp	280	(ft)

## 6. SOURCE DATA

Source Thickness in Sat.Zone\* 10 (ft)

Source Zones:

Width* (ft)	Conc. (mg/L)*
28	0,057
30	2,508
14	13,68
30	2,508
28	0,057

Vertical Plane Source: Look at Plume Cross-Section and Input Concentrations & Widths for Zones 1, 2, and 3

### Source Halflife (see Help):

60 400 (yr)

Inst. React. 1st Order

Soluble Mass 2000 (Kg)

In Source NAPL, Soil

View of Plume Looking Down

Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells  
If No Data Leave Blank or Enter "0"

## 7. FIELD DATA FOR COMPARISON

Concentration (mg/L)	12,0	5,0	1,0				,5		,001		
Dist. from Source (ft)	0	32	64	96	128	160	192	224	256	288	320

## 4. BIODEGRADATION

1st Order Decay Coeff*	lambda	4,6E+0	(per yr)
or		↑	
Solute Half-Life	t-half	0,15	(year)
or Instantaneous Reaction Model			
Delta Oxygen*	DO	1,65	(mg/L)
Delta Nitrate*	NO3	0,7	(mg/L)
Observed Ferrous Iron*	Fe2+	16,6	(mg/L)
Delta Sulfate*	SO4	22,4	(mg/L)
Observed Methane*	CH4	6,6	(mg/L)

## 8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

**RUN CENTERLINE**

View Output

**RUN ARRAY**

View Output

**Help**

Recalculate

Paste Example Dataset

Restore Formulas for Vs,

Input

Centerline Output

Plume Output

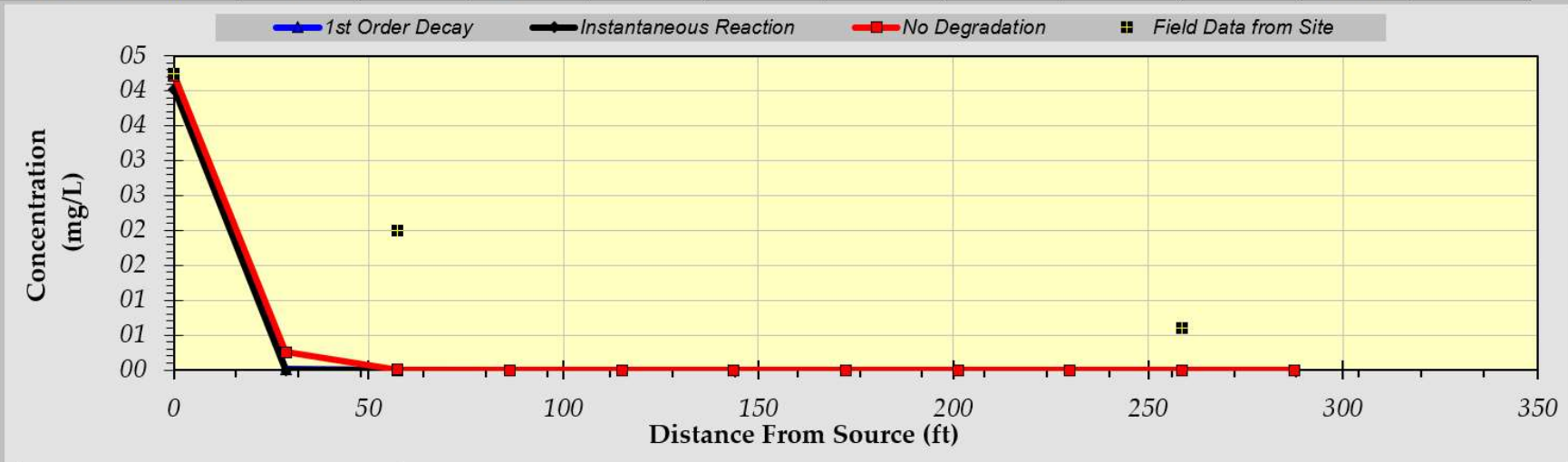
dIlgDensity



**DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATION ALONG PLUME CENTERLINE (mg/L at Z=0)**

*Distance from Source (ft)*

TYPE OF MODEL	0	29	57	86	115	144	172	201	230	259	287
No Degradation	4,220	0,257	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1st Order Decay	4,220	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Inst. Reaction	4,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Field Data from Site	4,250		2,000							0,600	



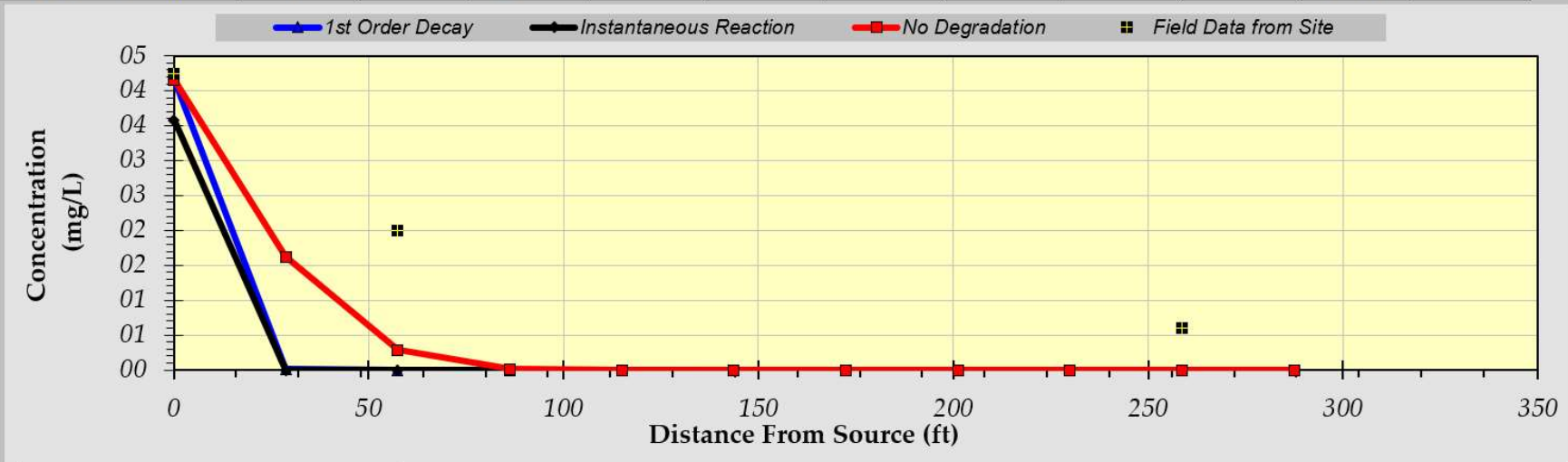
Time:



**DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATION ALONG PLUME CENTERLINE (mg/L at Z=0)**

*Distance from Source (ft)*

TYPE OF MODEL	0	29	57	86	115	144	172	201	230	259	287
No Degradation	4,161	1,618	0,282	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1st Order Decay	4,161	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Inst. Reaction	3,581	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Field Data from Site	4,250		2,000							0,600	

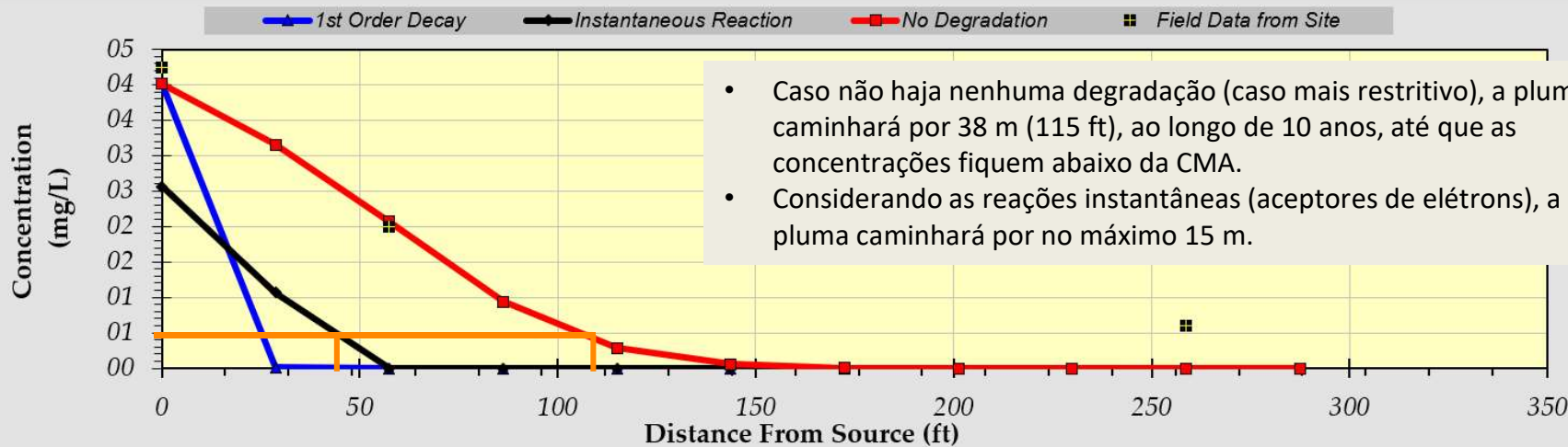


Time:

**DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATION ALONG PLUME CENTERLINE (mg/L at Z=0)**

Distance from Source (ft)

TYPE OF MODEL	0	29	57	86	115	144	172	201	230	259	287
No Degradation	4,016	3,154	2,072	0,942	0,286	0,056	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
1st Order Decay	4,016	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Inst. Reaction	2,565	1,069	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Field Data from Site	4,250		2,000							0,600	



- Caso não haja nenhuma degradação (caso mais restritivo), a pluma caminhará por 38 m (115 ft), ao longo de 10 anos, até que as concentrações fiquem abaixo da CMA.
- Considerando as reações instantâneas (aceptores de elétrons), a pluma caminhará por no máximo 15 m.

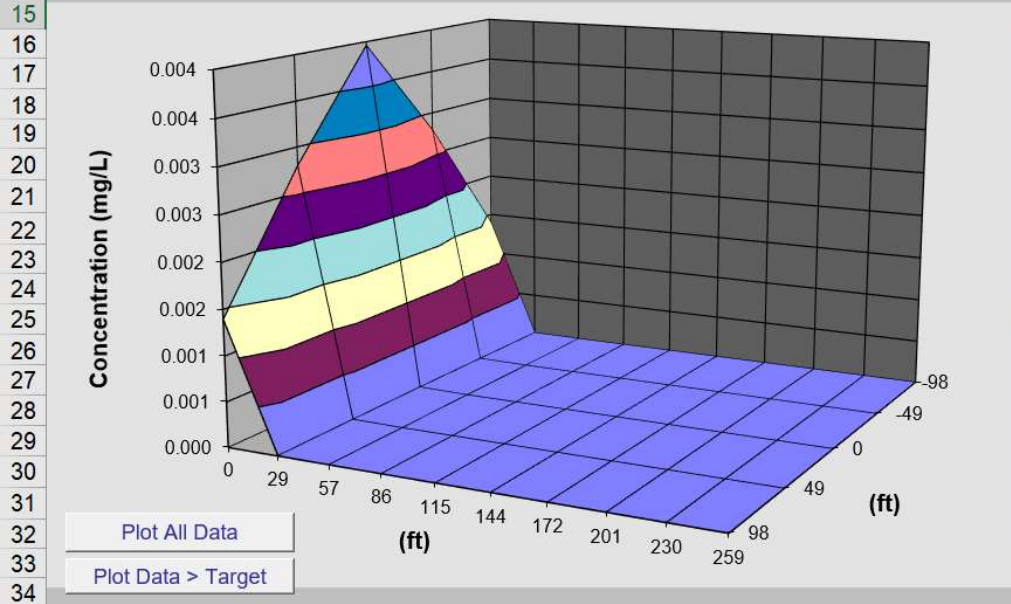
Time:

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATIONS IN PLUME (mg/L at Z=0)											
Transverse Distance (ft)	Distance from Source (ft)										
	0	29	57	86	115	144	172	201	230	259	287
98	1,397	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
49	2,795	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0	3,960	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-49	2,795	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-98	1,397	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>MASS FLUX (mg/day)</b>	<b>1,2E+3</b>	<b>3,4E+0</b>	<b>9,3E-3</b>	<b>2,5E-5</b>	<b>6,9E-8</b>	<b>1,9E-10</b>	<b>5,2E-13</b>	<b>1,4E-15</b>	<b>3,9E-18</b>	<b>1,1E-20</b>	<b>3,0E-23</b>

Model to Display:

- 
- 
- 

Time:  Target Level:  mg/L Displayed Model:



Plume and Source Masses (Order-of-Magnitude Accuracy)

**See Gallons**

Plume Mass if No Biodegradation  (Kg)

- Actual Plume Mass  (Kg)

**= Plume Mass Removed by Biodeg  (Kg) (96%)**

Change in Electron Acceptor/Byproduct Masses:

Oxygen	Nitrate	Iron II	Sulfate	Methane
na	na	na	na	na (Kg)

Contam. Mass in Source (t=0 Years)  (Kg)

Contam. Mass in Source Now (t=12Years)  (Kg)

Current Volume of Groundwater in Plume  (ac-ft)

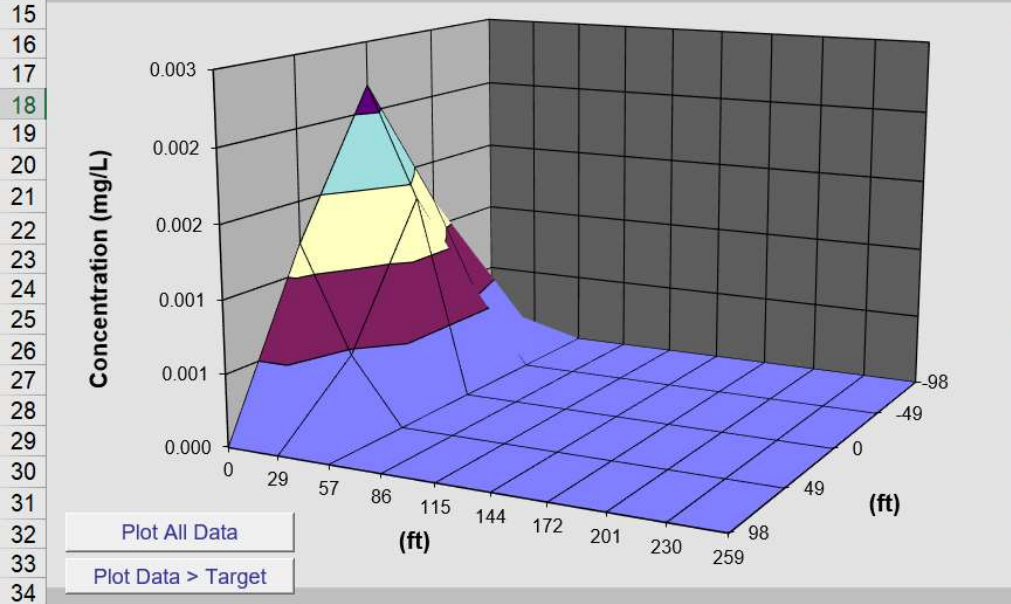
Flowrate of Water Through Source Zone  (ac-ft/yr)

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATIONS IN PLUME (mg/L at Z=0)											
Transverse Distance (ft)	Distance from Source (ft)										
	0	29	57	86	115	144	172	201	230	259	287
98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
49	1,207	0,463	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0	2,191	1,402	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-49	1,207	0,463	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-98	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>MASS FLUX (mg/day)</b>	<b>1,2E+3</b>	<b>2,4E+2</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>	<b>0,0E+0</b>

Model to Display:

- 
- 
- 

Time:  Target Level:  mg/L Displayed Model:



Plume and Source Masses (Order-of-Magnitude Accuracy)

**See Gallons**

Plume Mass if No Biodegradation  (Kg)

- Actual Plume Mass  (Kg)

**= Plume Mass Removed by Biodeg  (Kg) (95%)**

Change in Electron Acceptor/Byproduct Masses:

Oxygen	Nitrate	Iron II	Sulfate	Methane
-3,8	-5,0	+6,9	-43,8	+2,3

Contam. Mass in Source (t=0 Years)  (Kg)

Contam. Mass in Source Now (t=12Years)  (Kg)

Current Volume of Groundwater in Plume  (ac-ft)

Flowrate of Water Through Source Zone  (ac-ft/yr)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

**DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATIONS IN PLUME (mg/L at Z=0)**

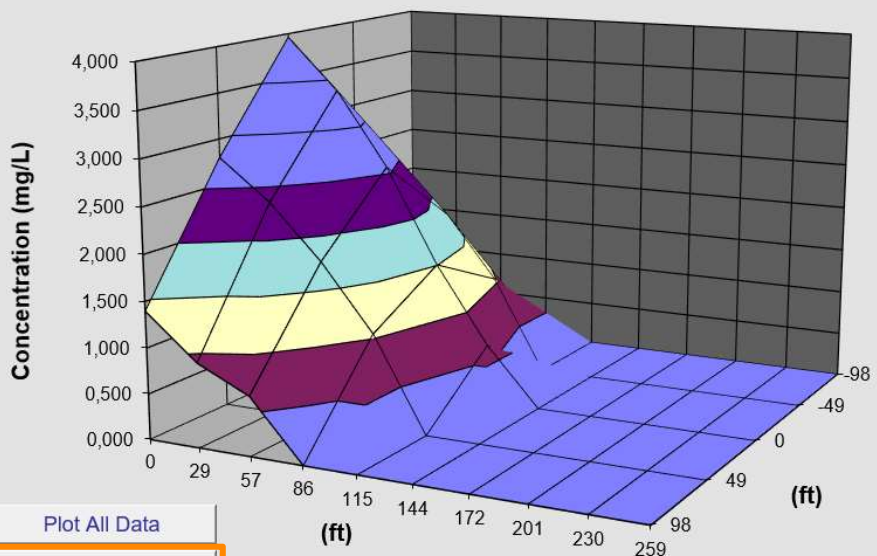
Transverse Distance (ft)	Distance from Source (ft)												
	0	29	57	86	115	144	172	201	230	259	287		
98	1,397	0,917	0,647	0,375	0,163	0,051	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000		
49	2,795	2,356	1,767	1,044	0,455	0,142	0,031	0,005	0,000	0,000	0,000		
0	3,960	3,390	2,567	1,507	0,649	0,200	0,043	0,006	0,001	0,000	0,000		
-49	2,795	2,356	1,767	1,044	0,455	0,142	0,031	0,005	0,000	0,000	0,000		
-98	1,397	0,917	0,647	0,375	0,163	0,051	0,011	0,002	0,000	0,000	0,000		

Model to Display:

**MASS FLUX** (mg/day)

Time:  Target Level:  mg/L

Displayed Model:



*Plume and Source Masses (Order-of-Magnitude Accuracy)*

Plume Mass if No Biodegradation  (Kg)

- Actual Plume Mass  (Kg)

- Todo o contaminante presente na fonte levará pouco mais de 12 anos para ser completamente degradado

Change in Electron Acceptor/Byproduct Masses:

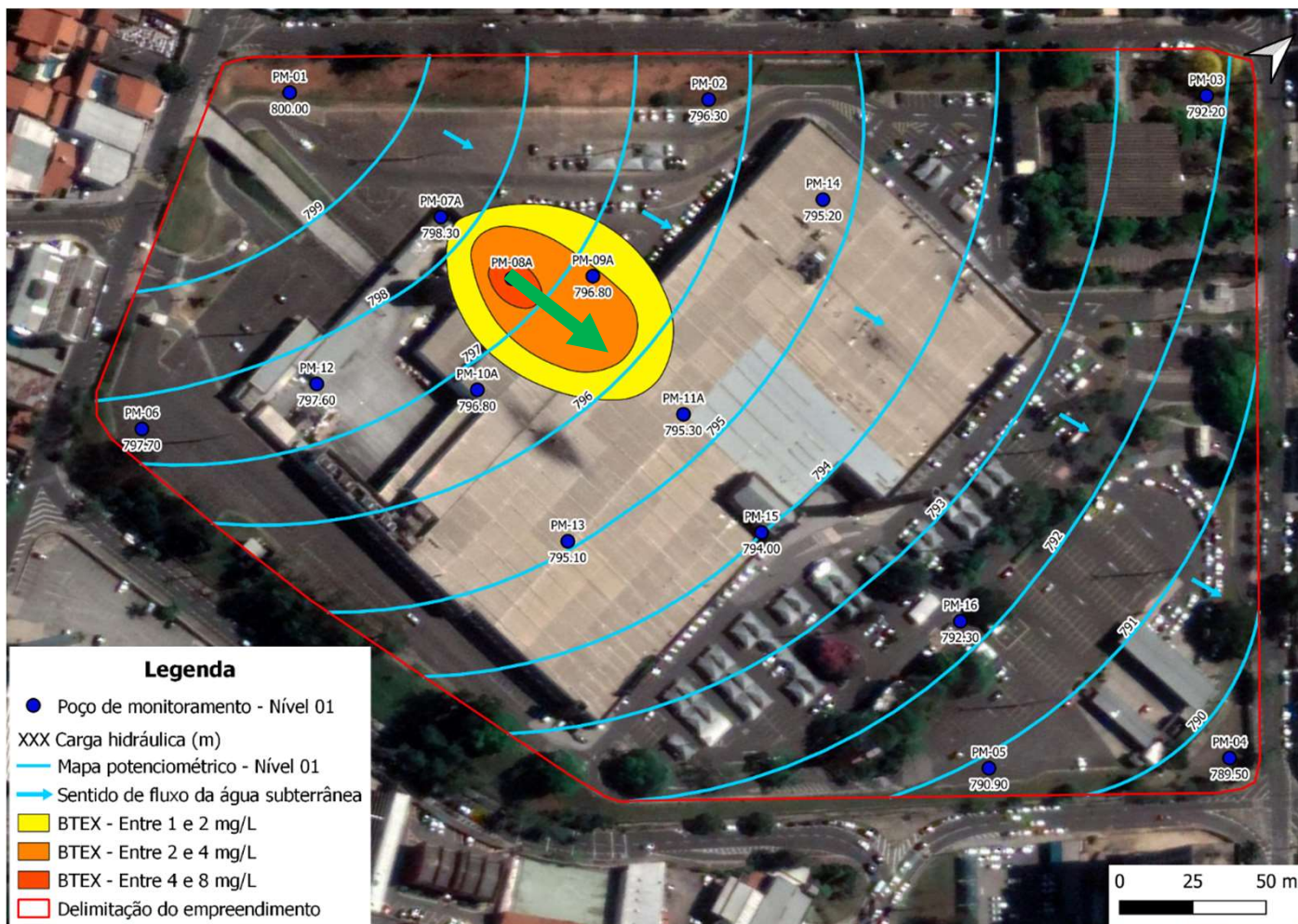
Oxygen	Nitrate	Iron II	Sulfate	Methane	(Kg)
na	na	na	na	na	

Contam. Mass in Source (t=0 Years)  (Kg)

Contam. Mass in Source Now (t=12Years)  (Kg)

Current Volume of Groundwater in Plume  (ac-ft)

Flowrate of Water Through Source Zone  (ac-ft/yr)



Estimativa do comportamento da pluma ao longo do tempo

Distância que o contaminante se moverá até ficar abaixo da meta de remediação

Tempo necessário para que a contaminação na fonte se degrade

Massa que se degradará através dos processos de ANM

## Conclusões - Estudo de caso

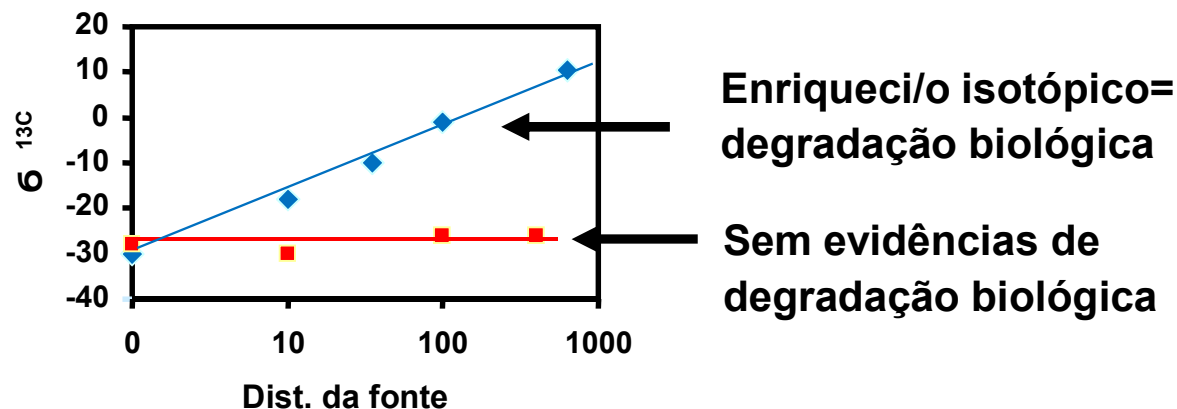
As concentrações de BTEX estão diminuindo ao longo do tempo

Todo o contaminante presente na fonte levará pouco mais de 12 anos para ser completamente degradado, e a pluma caminhará por no máximo 38 m em concentrações superiores à CMA

Em geral, as reações de oxirredução esperadas estão ocorrendo, entretanto é necessário acompanhar as condições do pH

**O meio possui capacidade de assimilação suficiente para a degradação dos contaminantes (ANM viável)**

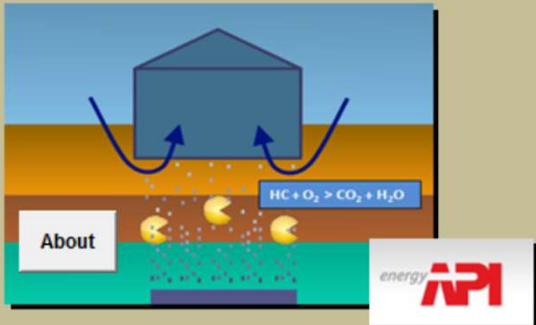
- Durante degradação, bactérias preferem os isótopos mais leves
  - $^{12}\text{C} > ^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H} > ^2\text{H}$ ,  $^{35}\text{Cl} > ^{37}\text{Cl}$
- Razões entre isótopos mudam devido à preferência pelos mais leves





## BioVapor

A 1-D vapor intrusion Model:  
with Oxygen-Limited Aerobic Biodegradation



**1) PROJECT INFORMATION**

Site ID #:	Little Tex Vending
Address:	123 Mesquite Way
Completed by:	D. L. Tex
Date:	18-Nov-09
Job ID:	L-9999

BioVapor Version 2.0

**2) INPUT SCREENS**

- 1) Environmental Factors
- 2) Chemicals
- 3) Chemical Concentrations

Chemical Database

**3) RESULTS SCREENS**

- 1) VI Risk
- 2) Subsurface Profile
- 3) Detailed Results

Print Report

- Incorpora ao modelo de J&E (1991) o potencial de biodegradação aeróbica na zona não saturada para o processo de migração e intrusão de vapores para os ambientes fechados;
- Modelo analítico 1D de estado estacionário;
- O perfil de solo é dividido em uma camada superficial onde predomina a biodegradação aeróbica e uma camada mais profunda onde a biodegradação anaeróbica é negligenciada.
- Permite uma melhor compreensão do efeito potencial da biodegradação aeróbica da zona vadosa na via de intrusão de vapor;
- Ajuda a entender os resultados potenciais da variação dos parâmetros de entrada associados às condições do local.
- *Download* em <https://www.api.org/oil-and-natural-gas/environment/clean-water/ground-water/vapor-intrusion/biovapor>



# Biovapor



Model Output Screens: VI Risk, Subsurface Profile, Detailed Results

Commands and Options: Home, Print, Previous, Next, Unprotect

Chemical Name	Groundwater Source Concentration (ug/L)	Soil Gas Source Concentration (ug/m <sup>3</sup> )	Soil Gas to Indoor Air Attenuation Factor (-)	Target Indoor Air Concentration (ug/m <sup>3</sup> /air)	Predicted Indoor Air Concentration (ug/m <sup>3</sup> /air)	Hazard Quotient (-)	Risk Level (-)
benzene	-	1.00E+05	9.63E-09	3.10E+01	9.63E-04	3.06E-05	2.26E-09
ethylbenzene	-	1.20E+05	1.09E-08	9.70E-01	1.31E-03	1.26E-06	-
toluene	-	4.00E+04	1.62E-08	5.20E+03	6.49E-04	1.56E-06	-
xylene (mixed isomers)	-	2.00E+04	5.23E-10	7.30E+02	1.05E-05	1.00E-07	-

NOTE A: \* < 1E-100\* means calculated attenuation factor is less than 1E-100

Backward Risk Calculation: benzene

Chemical Name	Target Hazard Quotient (-)	Target Cancer Risk (-)	Target Indoor Air Concentration (ug/m <sup>3</sup> /air)	Soil Gas Source Concentration (ug/m <sup>3</sup> )	Effective Saturated Vapor Concentration (ug/m <sup>3</sup> )	Groundwater Source Concentration (ug/L)	Effective Solubility (-)
benzene	1.00	1.00E-06	-	7.01E+06	1.39E+07	-	-
ethylbenzene	1.00	-	-	8.41E+06	1.66E+07	-	-
toluene	1.00	-	-	2.80E+06	5.55E+06	-	-
xylene (mixed isomers)	1.00	-	-	1.40E+06	2.77E+06	-	-

NOTE B: Target indoor air concentrations can be edited on the "Chemical Database" screen  
 NOTE C: Red value indicates source concentration greater than saturation limit  
 NOTE D: Backward Risk Calculation not applicable when aerobic depth directly specified  
 NOTE E: Backward Calculation not completed due to Excel calculation error

Model Output Screens: VI Risk, Subsurface Profile, Detailed Results

Commands and Options: Home, Print, Previous, Next

Select Chemical to View: benzene [Update Charts]

Results Charts (Forward Calculation): Predicted concentration profile below building foundation

Chemical and Oxygen Concentrations vs. Depth

Depth Below Foundation (cm) vs. Normalized Concentration

Legend: Oxygen (red squares), interface (green line), benzene (purple crosses)

Chemical and Oxygen Flux vs. Depth

Depth Below Foundation (cm) vs. Normalized Flux

Legend: Oxygen (red squares), interface (green line), benzene (blue diamonds)

NOTE: Chemical concentration normalized by source concentration, oxygen concentration normalized by concentration below building foundation minus minimum oxygen concentration for aerobic biodegradation.

Source Depth (cm): 300

# GSI SOFTWARE

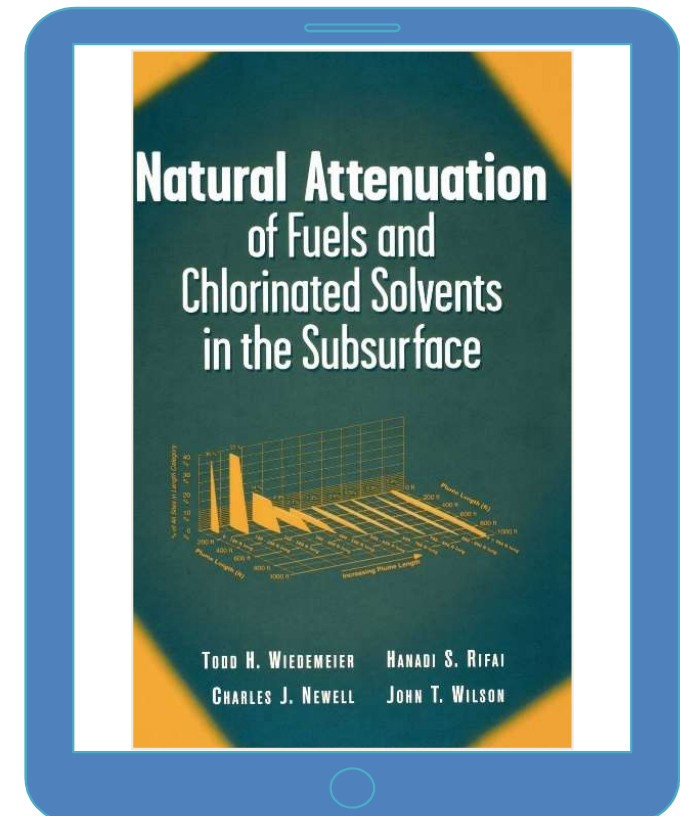
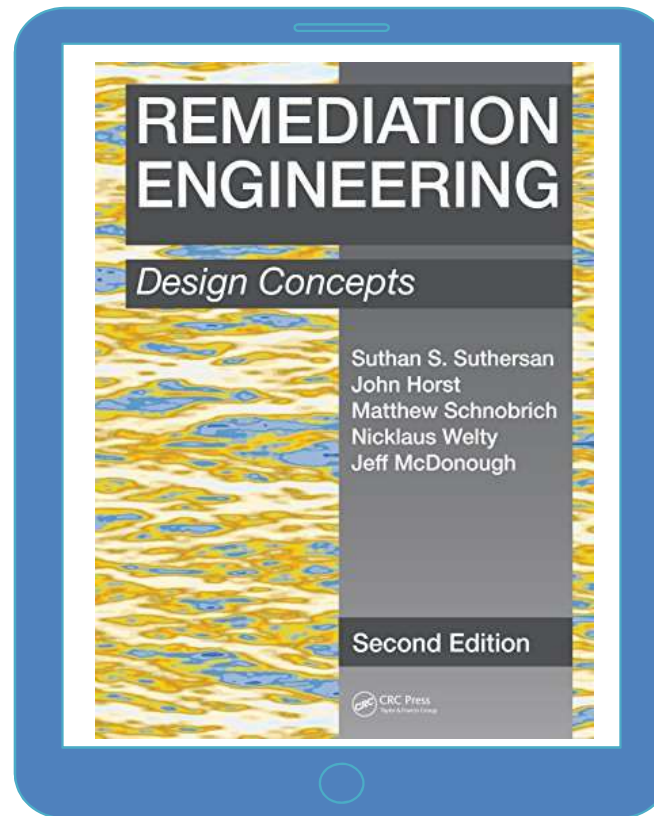
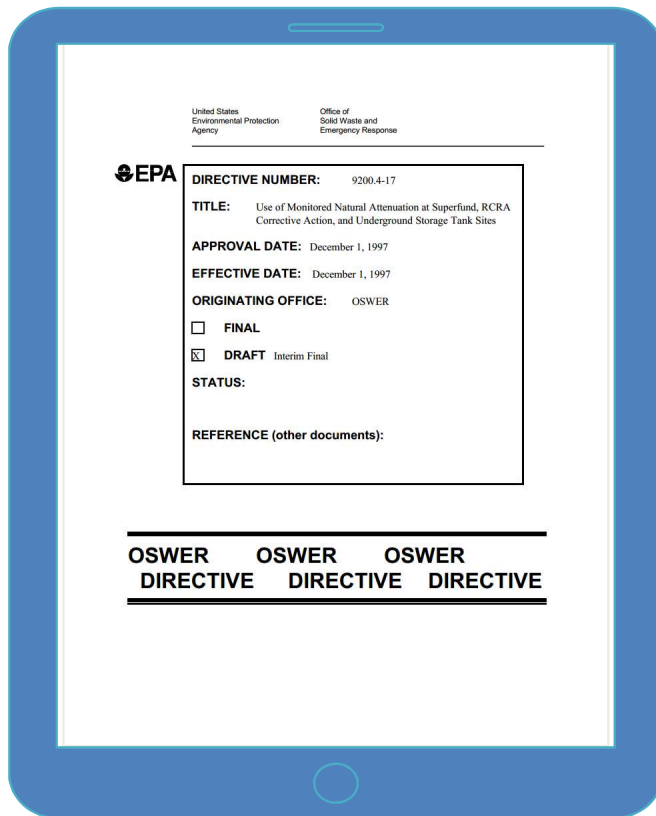
---

GSI has developed an extensive portfolio of software tools designed to help the environmental professional. Many of our innovative software products have been created in conjunction with federal and state agencies and are used by industry and government organizations worldwide.





# Principais referências



# Conclusões (MNA)

A ANM pode ser uma técnica de remediação bastante útil para degradação de hidrocarbonetos, como técnica principal ou como polimento

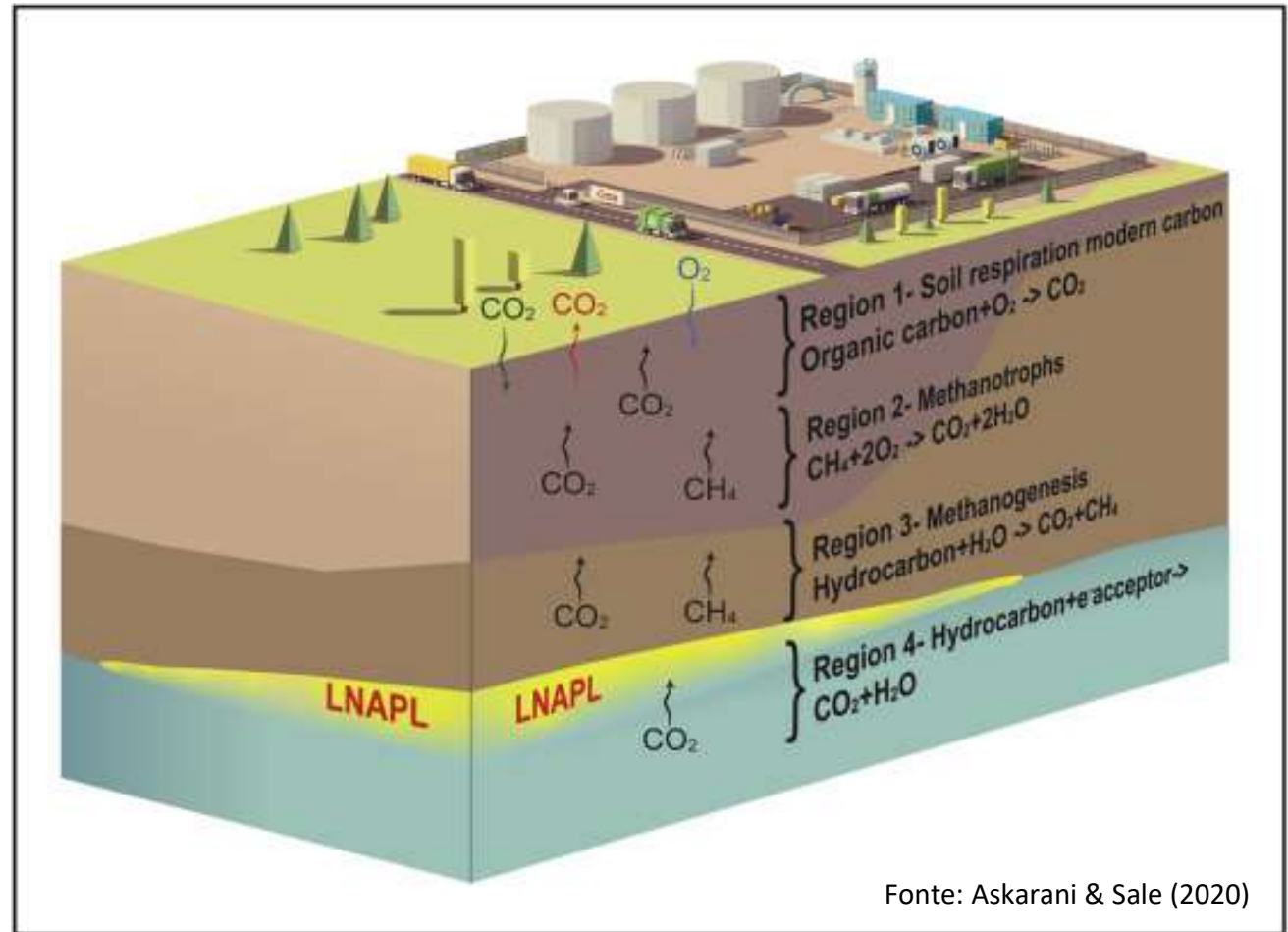
Em geral, os hidrocarbonetos são facilmente degradáveis nas condições que encontramos no Brasil

A avaliação da aplicabilidade e desempenho da ANM é feita através da análise das três linhas de evidência

Os resultados da avaliação da ANM podem indicar a necessidade de se realizar ajustes nas condições do meio, como maior aeração

Alternativa interessante para complementar o escopo do Monitoramento para Encerramento (AME), possibilitando estimar um prazo para as Medidas de Controle Institucional de Restrição ao uso d'água subterrânea.

# Natural Source Zone Depletion (NSZD)



Fonte: Askarani & Sale (2020)

# Natural Source Zone Depletion (NSZD)

## Fundamentação

- Degradação natural dos hidrocarbonetos de petróleo nas áreas fonte de LNAPL, por meio de processos de atenuação (**principalmente biodegradação**) que resultam em perdas de massa quantificáveis;
- Evolução do conhecimento na última década:
  - Reconhecimento da metanogênese como o principal mecanismo de biodegradação;
  - Combinação de processos com trocas gasosas na zona vadosa – mecanismos primários de remoção de massa de LNAPL;
  - Obtenção de taxas de remoção de massa por volta de 2 ordens de grandeza maiores;
- Quantificação baseada no fluxo de massa (kg-HC/ano ou L-HC/ha/ano);
- Depleção de massa, reduzindo a saturação e mobilidade do LNAPL ao longo do tempo.
- Reconhecimento como um fator determinante na tomada de decisão para o GAC com LNAPL em função das altas taxas de remoção de massa em comparação aos MCAs anteriores;

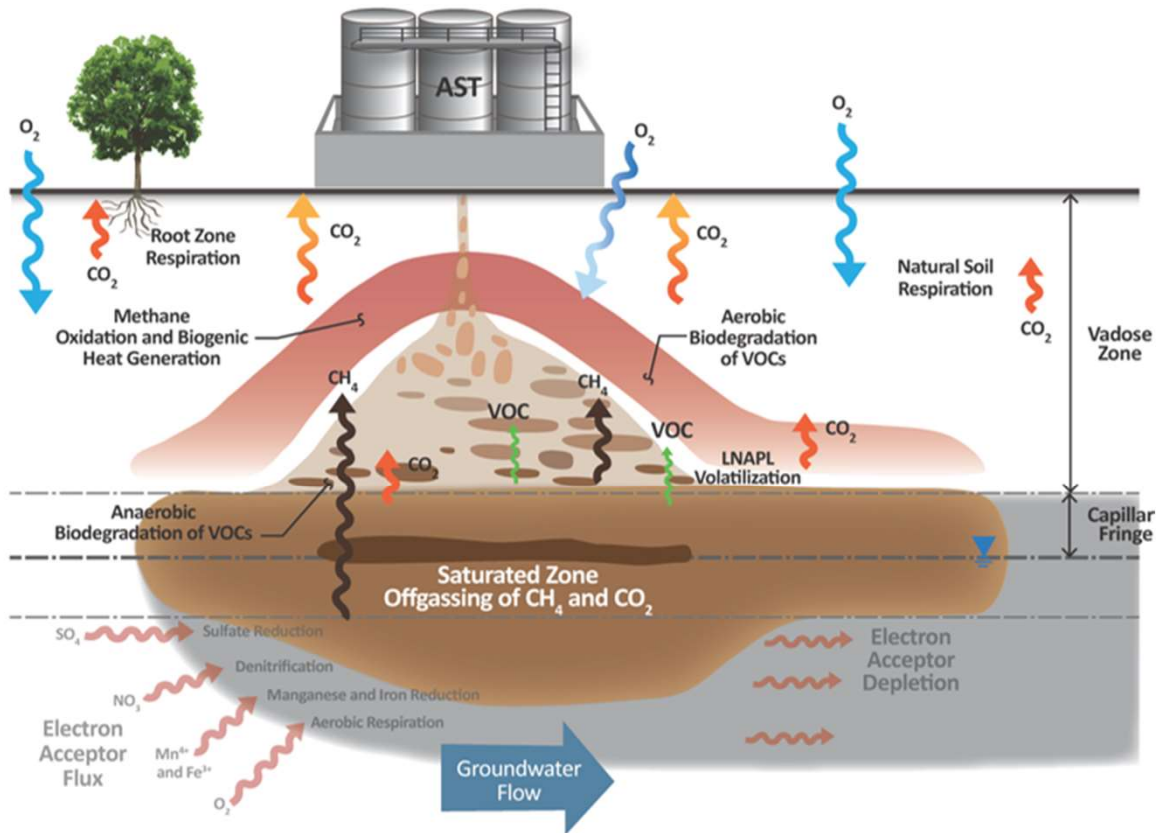


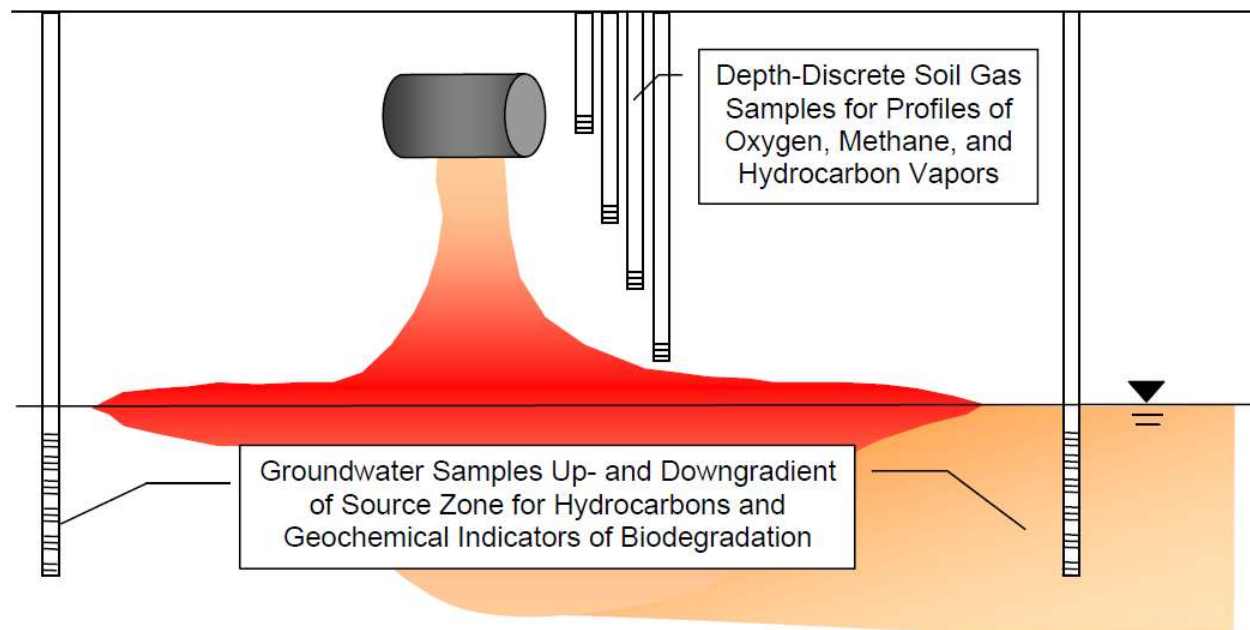
Figure 1. Conceptualization of Vapor Transport-related NSZD Processes at a Petroleum Release Site (with permission from an ongoing American Petroleum Institute NSZD guidance project, pending publication late-2016). CO<sub>2</sub>: Carbon Dioxide. CH<sub>4</sub>: Methane. O<sub>2</sub>: Oxygen. VOC: Volatile Organic Compound. LNAPL: Light Non-Aqueous Phase Liquid; AST: Aboveground Storage Tank.

## Processos de NSZD expressos através do transporte vertical de gases

- Volatilização de LNAPL (locais onde há hidrocarboneto de petróleo com alta volatilidade);
- Biodegradação aeróbica, resultando no consumo de O<sub>2</sub> e produção de CO<sub>2</sub>;
- **Metanogênese** na porção anaeróbica das zonas saturada, capilar ou vadosa, resultando na produção e transporte vertical de CH<sub>4</sub> e, em menor escala, de CO<sub>2</sub>;
- Oxidação aeróbica de CH<sub>4</sub> produzida a partir da metanogênese, resultando no consumo de O<sub>2</sub> e produção de CO<sub>2</sub>;
- Transporte de gases por difusão, advecção e ebulição da zona saturada.



- Modelo conceitual do site com LNAPL;
- Avaliação das linhas de evidência (indicadores na zona vadosa e zona saturada);
- Avaliação das características químicas e físico-químicas do produto.



**Figure 3-1. Data for qualitative assessment of NSZD.**

- Fluxos de massa baseados no balanço estequiométrico dos processos de oxirredução dos aceptores de elétrons;
- Adoção do diagrama da “caixa” de volume controlado para o cálculo da taxa de perda de massa do LNAPL.

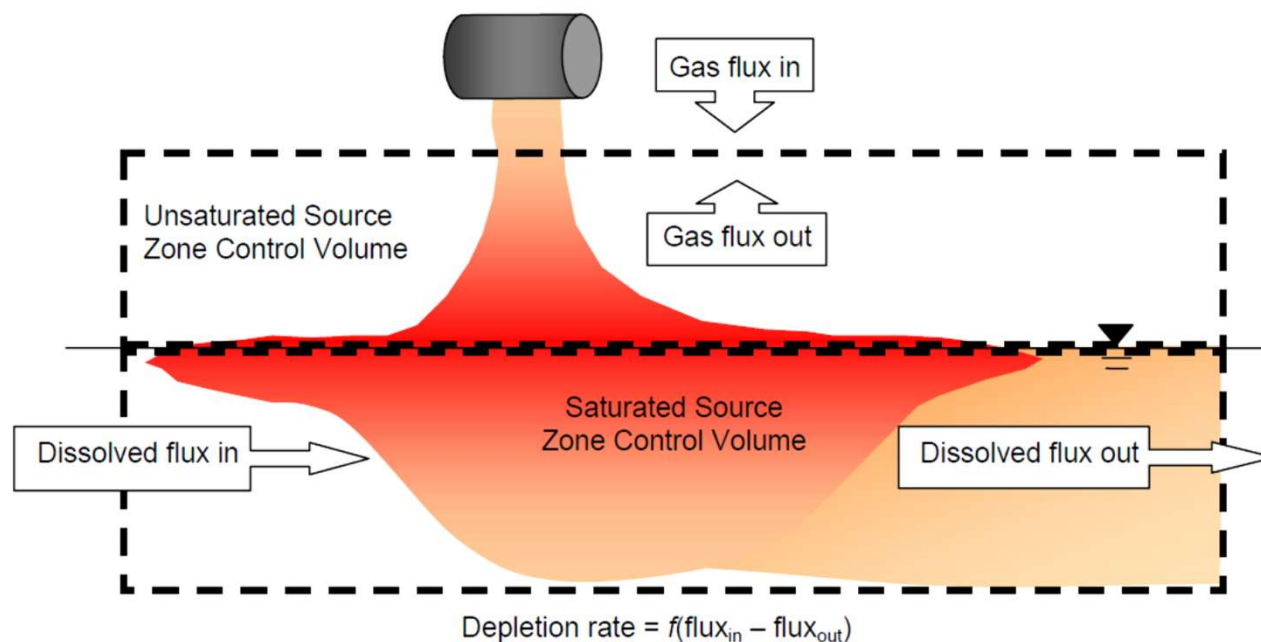


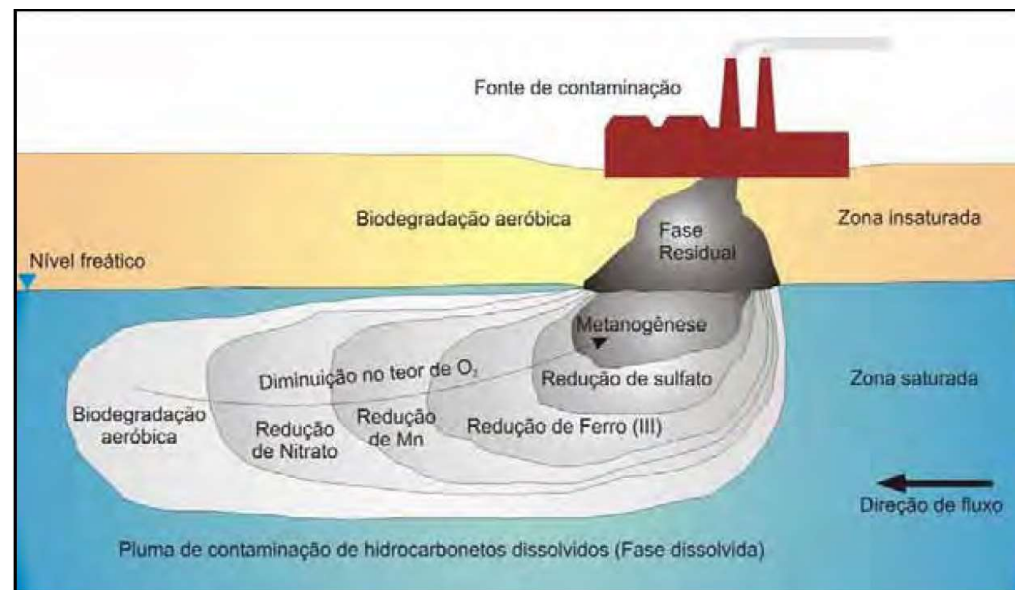
Figure 3-2. Example control volume “box” for quantitative assessment of NSZD.

- **Biodegradação: aceptores de elétrons dissolvidos**

- Determinada por meio do monitoramento de mudanças na hidrogeoquímica das águas subterrâneas;
- Deve-se proceder com estudos hidrogeoquímicos apropriados. Atualmente há vasta literatura sobre o assunto (ex. Protocolos de Atenuação Natural Monitorada - MNA) (NRC, 2000).

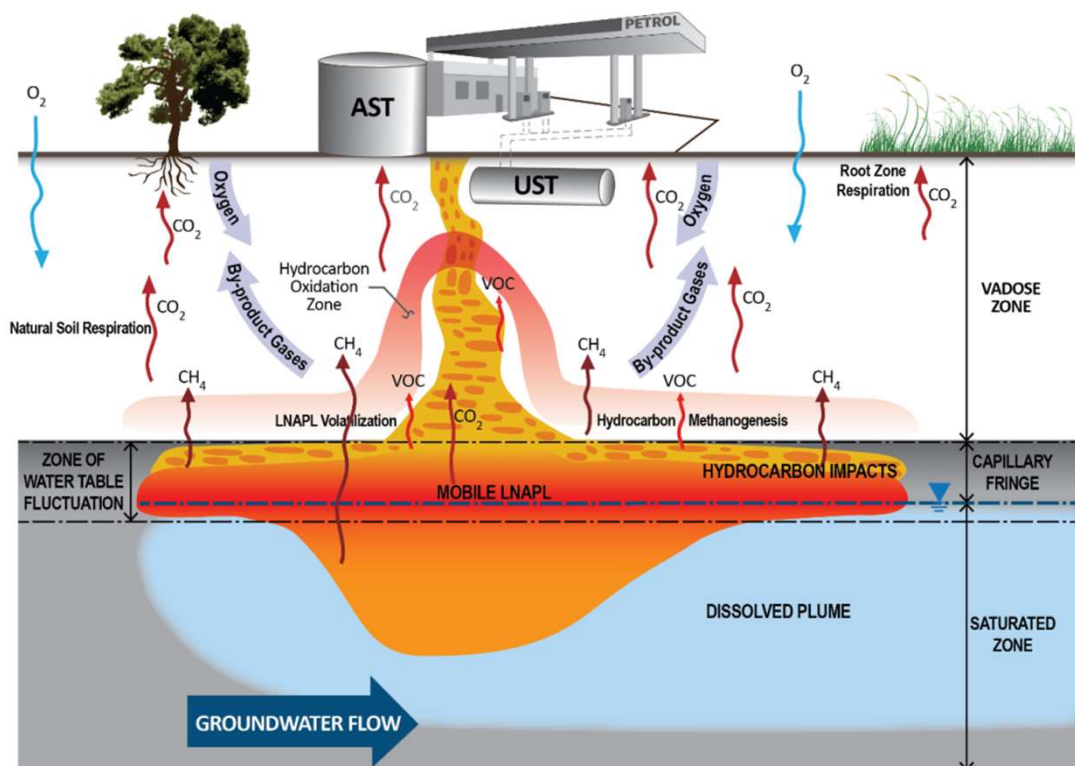
- **Biodegradação anaeróbica: metanogênese**

- Geração de biogás ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ):  $\text{C}_8\text{H}_{18} + 3.5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.75 \text{CO}_2 (\text{g}) + 6.25 \text{CH}_4 (\text{g})$  (Equação da metanogênese a partir do octano)
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  são transportados pela água subterrânea, mas a maior parte particiona para a fase gasosa e migra para a zona vadosa (processo conhecido como ebulição);
- Solubilidade do  $\text{CH}_4$  em água (25 °C - 1 atm): 23 mg/L
- Controlada por fatores como a disponibilidade de nutrientes, temperatura e acúmulo de acetato e hidrogênio (Wilson et al, 2016);



Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (SUTHERSAN, 2001 apud. SORIANO JR., 2009)

## Modelo atual baseado no fluxo vertical dos gases



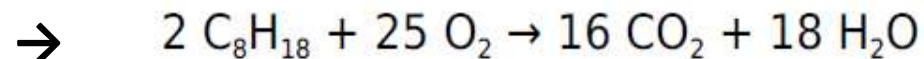
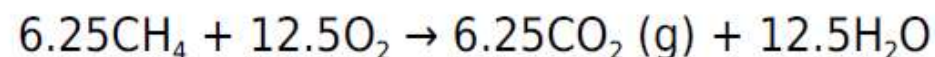
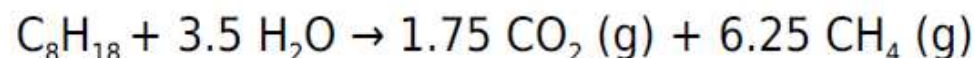
CRC CARE, 2018

## Principais métodos de quantificação da NSZD:

- Método do gradiente de gases
- Câmara de fluxo dinâmica
- Armadilhas de fluxo passivo de CO<sub>2</sub>
- Monitoramento do calor biogênico

## Considerações gerais – balanço estequiométrico e unidades de medida

- Balanço estequiométrico de massa em função das medições de CO<sub>2</sub>:



*Conceito: cada mol de hidrocarboneto mineralizado por NSZD resulta em um número estequiometricamente proporcional de moles de CO<sub>2</sub> produzidos. Ou seja, o efluxo de CO<sub>2</sub> atribuído à degradação do LNAPL pode ser convertido em taxa de NSZD;*

- Taxas expressas em base molar (μmols-HC/ m<sup>2</sup>/ s); base de massa (kg-HC/ m<sup>2</sup>/ ano) ou base volumétrica considerando a densidade do produto (m<sup>3</sup>/ ha/ ano);
- Em função das incertezas, as taxas de NSZD são reportadas de forma aproximada (ordem de grandeza);

# Método do Gradiente

- Avaliação do perfil de distribuição vertical dos gases;
- Estimativas ou medições do coeficiente de difusão efetiva dos gases ( $D_v^{eff}$ );
- Balanço estequiométrico com base na difusão 1ª Lei de Fick (gradientes de concentração):

$$J = D_v^{eff} \frac{dC}{dz}$$

- $D_v^{eff}$  é um parâmetro crítico que pode variar temporalmente e espacialmente com mudanças do teor de umidade do solo;
- Utilização de nomogramas para screening das taxas de NSZD pode ser alternativa prática;

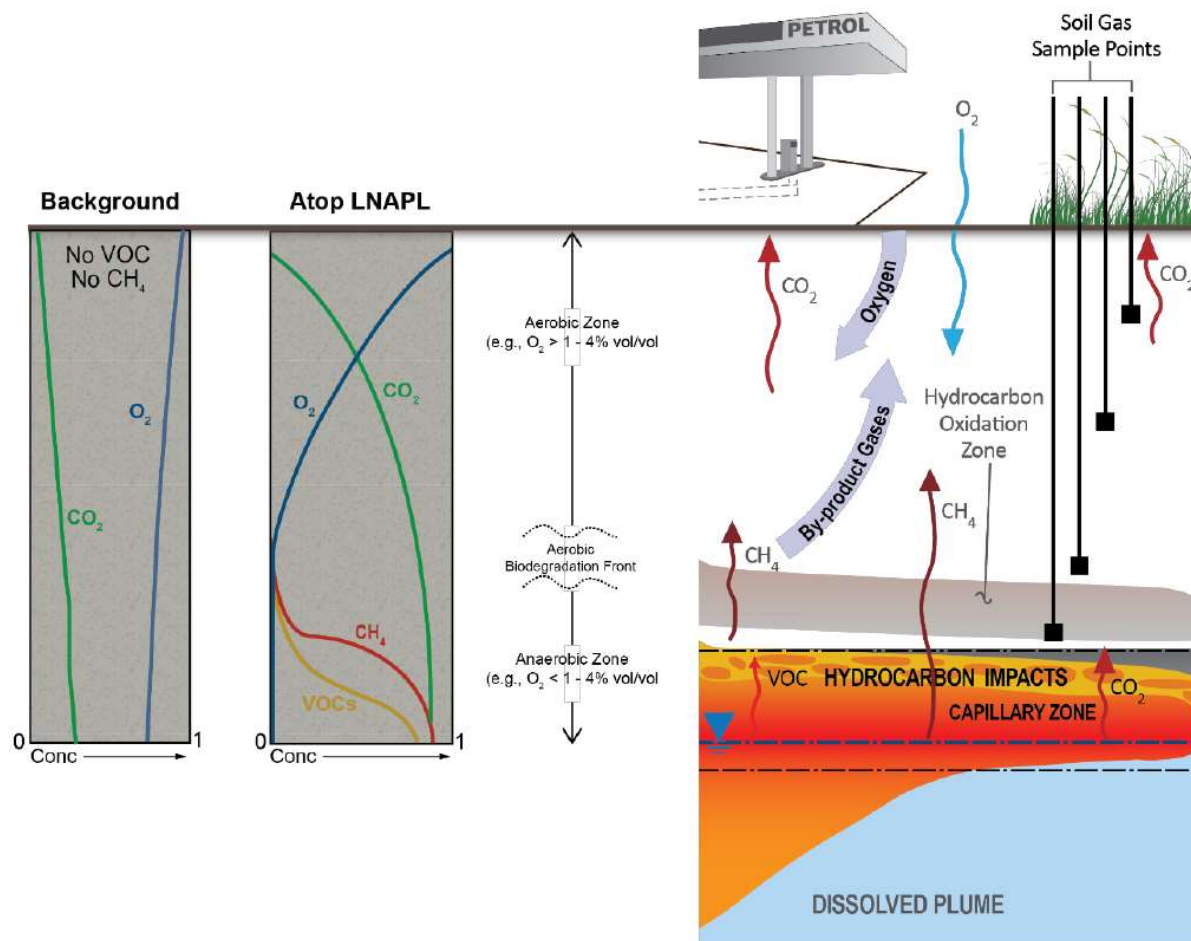
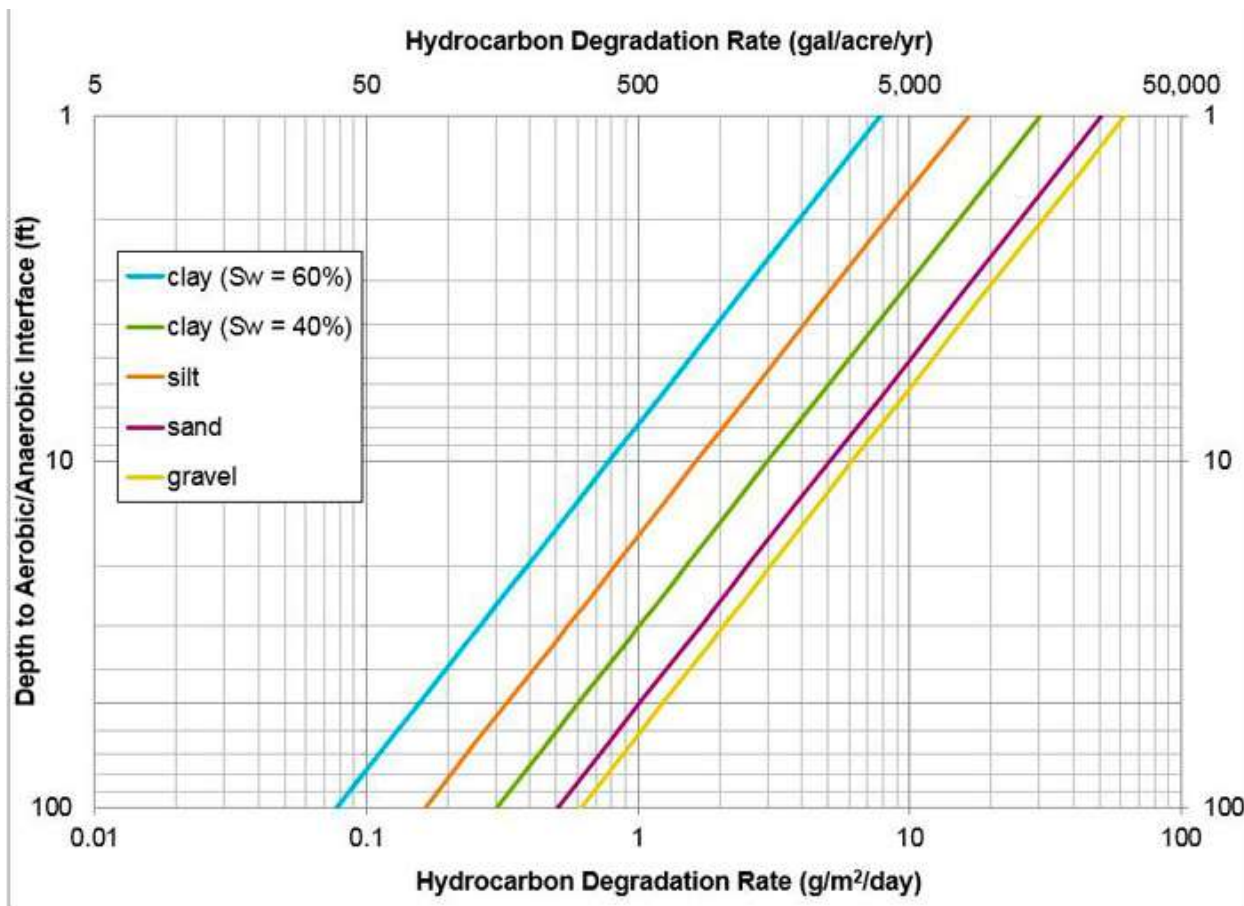


Figure 13. Schematic of gradient method soil gas monitoring setup.

CRC CARE, 2018



Entradas de porosidade e conteúdo de água e estimativas do coeficiente de difusão de Millington-Quirk (1961)

Soil type	Porosity	Soil moisture content (percent)	Effective O <sub>2</sub> diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
Clay	0.5	60	0.003
Clay	0.5	40	0.013
Silt	0.5	50	0.007
Sand	0.36	20	0.021
Gravel	0.31	10	0.026

$$D_{eff} = D_o S_g^{10/3} \phi^{4/3}$$

$D_{eff}$  = coeficiente de difusão efetivo (cm<sup>2</sup>/s)

$D_o$  = difusividade molecular do gás no ar (cm<sup>2</sup>/s)

$S_g$  = saturação na fase gasosa

$\phi$  = porosidade total

Example de nomogram para estimar as taxas de NSZD.

### Box 4.1 Gradient Method of NSZD Rate Calculation

**Principle:** Fick's first law of diffusion

$$J = D_v^{eff} \left( \frac{dC}{dz} \right)$$

**For more information:** Appendix D.5

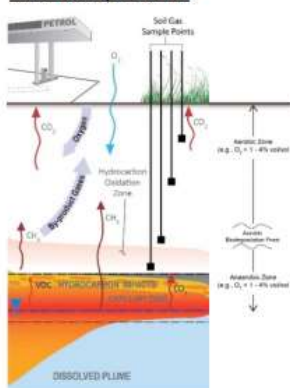
**Key Assumptions:**

- Steady-state "snap shot" in time
- Diffusion-controlled gas flux
- Representative  $D_v^{eff}$

**Key Calculation Parameters:**

- Effective vapour diffusion coefficient
- Concentration gradient

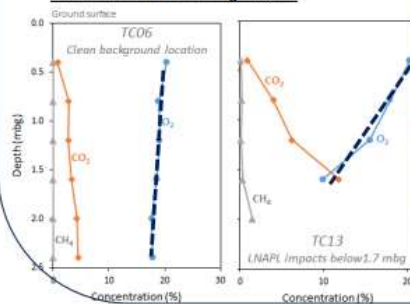
**Visual Conceptualization:**



**Summary of Implementation Procedure:**

1. Install vapour monitoring probes
2. Vapour sampling
3. Tracer testing
4. Gradient estimation
5. Calculate the NSZD rate

**Oct 2015 Field Monitoring Results:**



**Example Monitoring Plan:**



**Legend**

- ▲ Background nested vapour probe
- ▲ Nested vapour probe
- NSZD rate (0.1 g/m<sup>2</sup>/d)
- NSZD rate (5 g/m<sup>2</sup>/d)
- ... Extent of LNAPL in soil

**Monitoring Location Selection Criteria:**

- Gravel pad northern half, incl. background
- Vegetated southern half, incl. background

**Helium Tracer Test-based Diffusivity:**

Range of  $D_v^{eff}$  0.0013 – 0.0038 cm<sup>2</sup>/s

**Gradient Estimates – vegetated areas:**

$$\text{Background TC06 } \frac{dC}{dz} = \frac{(20-18)}{(2.4-0.4)} = 14 \text{ g/m}^4$$

$$\text{Impacted TC13 } \frac{dC}{dz} = \frac{(20-11)}{(1.6-0.4)} = 102 \text{ g/m}^4$$

$$\text{Background corrected } \frac{dC}{dz} = 88 \text{ g/m}^4$$

**NSZD Rate Calculation:**

$$O_2 \text{ flux, } J \text{ (g/m}^2\text{/d)} = D_v^{eff} \cdot \frac{dC}{dz}$$

High-end  $O_2$  flux,  $J = 3 \text{ g/m}^2\text{/d}$

Low-end  $O_2$  flux,  $J = 1 \text{ g/m}^2\text{/d}$

Stoichiometric conversion: 0.3 g CaH<sub>18</sub>/g  $O_2$

**Range of estimated NSZD at TC13:**

0.3-0.8 g/m<sup>2</sup>/d of LNAPL

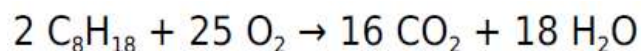
3-10 L/ha/d of LNAPL

Taxa de NSZD estimada:  
0,3 a 0,8 g/m<sup>2</sup>/d

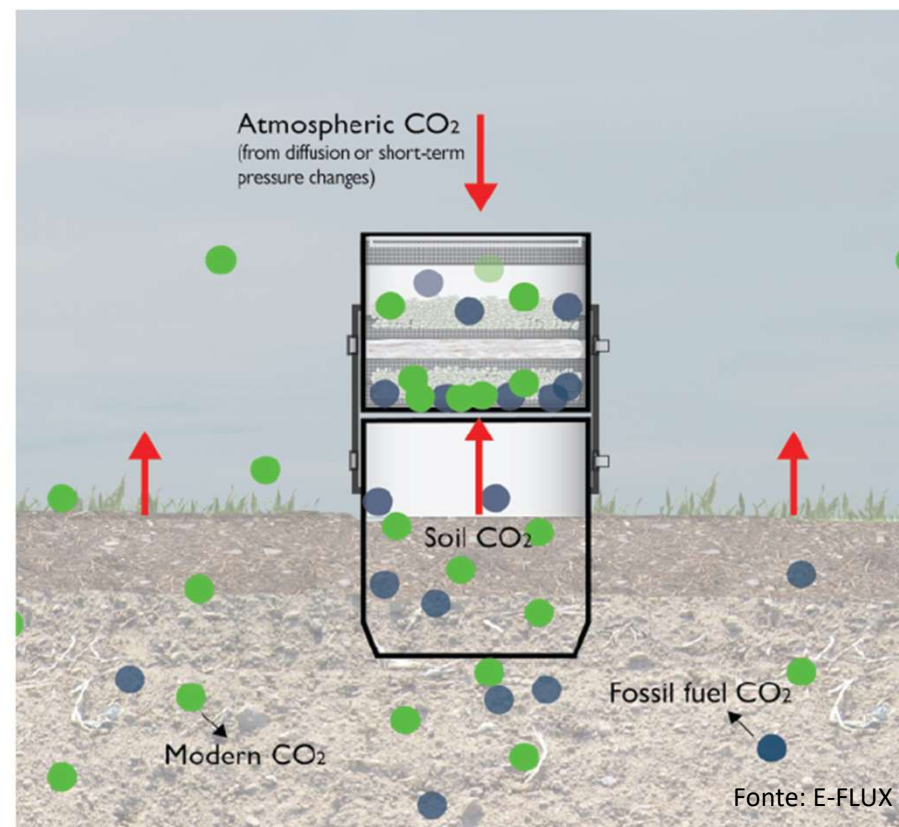


# Método do Passive CO<sub>2</sub> Flux Trap

- “armadilha” química (material sorvente básico) que captura o CO<sub>2</sub> que emana do solo;
- Sabendo a área da seção de captura e o período de aplicação a massa de CO<sub>2</sub> capturada é utilizada para o cálculo do fluxo;



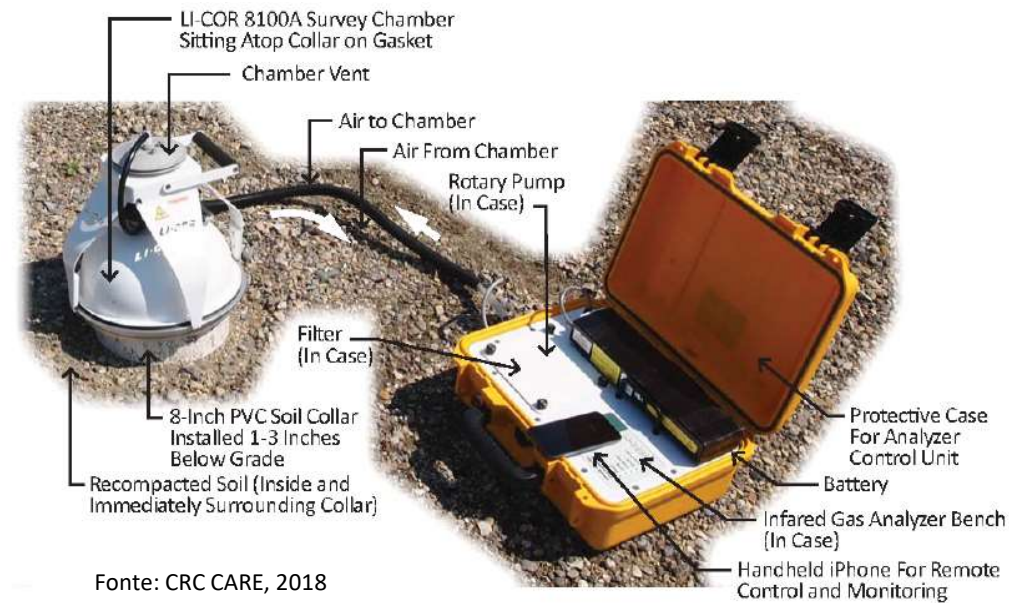
- Tempo médio de aplicação de 2 semanas – controlado para não saturar o sorvente;
- Análise do C<sub>Total</sub> e <sup>14</sup>C para diferenciar as contribuições de background (CO<sub>2</sub> “moderno”) da biodegradação do LNAPL (CO<sub>2</sub> fóssil);
- Não necessita de amostras de background;



Esquema da Passive Flux Trap e a captura separada de CO<sub>2</sub> saindo do solo (associada ao efluxo de gás do solo) e a interferência de CO<sub>2</sub> do ambiente

# Método da Câmara de fluxo dinâmica

- Medição direta e de curto prazo (minutos) do efluxo de CO<sub>2</sub> do solo;
- Equipado com uma bomba de circulação e um analisador de gases em tempo real (infrared gas analyzer);
- Utiliza a taxa de aumento da [CO<sub>2</sub>] para calcular o efluxo;
- Necessidade de equalização da temperatura e pressão interna e externa;
- Remover materiais grosseiros da superfície antes da instalação;
- Demanda correção com medições de background ou correção por datação de <sup>14</sup>C;
- Possui os mesmos limitantes e fatores de influência dos demais métodos (heterogeneidades, climáticos, etc.). Necessidade de múltiplas medições p/ representatividade.



Sistema automatizado de câmara de fluxo com analisador de infravermelho (direita) (LI-8100A analyzer). Fonte: LI-COR Biosciences.

- Assinaturas termais dos processos de oxidação dos hidrocarbonetos na zona vadosa (zona metanotrófica);
- Avaliação do balanço termodinâmico com os dados de temperatura permite calcular as taxas de NSZD;
- Lei de Fourier pode ser simplificada para um fluxo de calor unidimensional na direção vertical:

$$q_h = -K_T (\Delta T / \Delta z)$$

onde  $q_h$  é o fluxo de calor ( $J/m^2/s$ ),  $K_T$  é a condutividade térmica do solo ( $J/s/m/^\circ C$ ),  $\Delta T$  é a mudança de Temp. corrigida ( $^\circ C$ ) e  $\Delta z$  (m) é o intervalo de profundidade através do qual o fluxo de calor é calculado.

$K_T$  depende da textura e da umidade do solo (aplica-se uma média ponderada).

- **Necessita de correção com um ponto de background com geologia representativa e pavimento similar.**

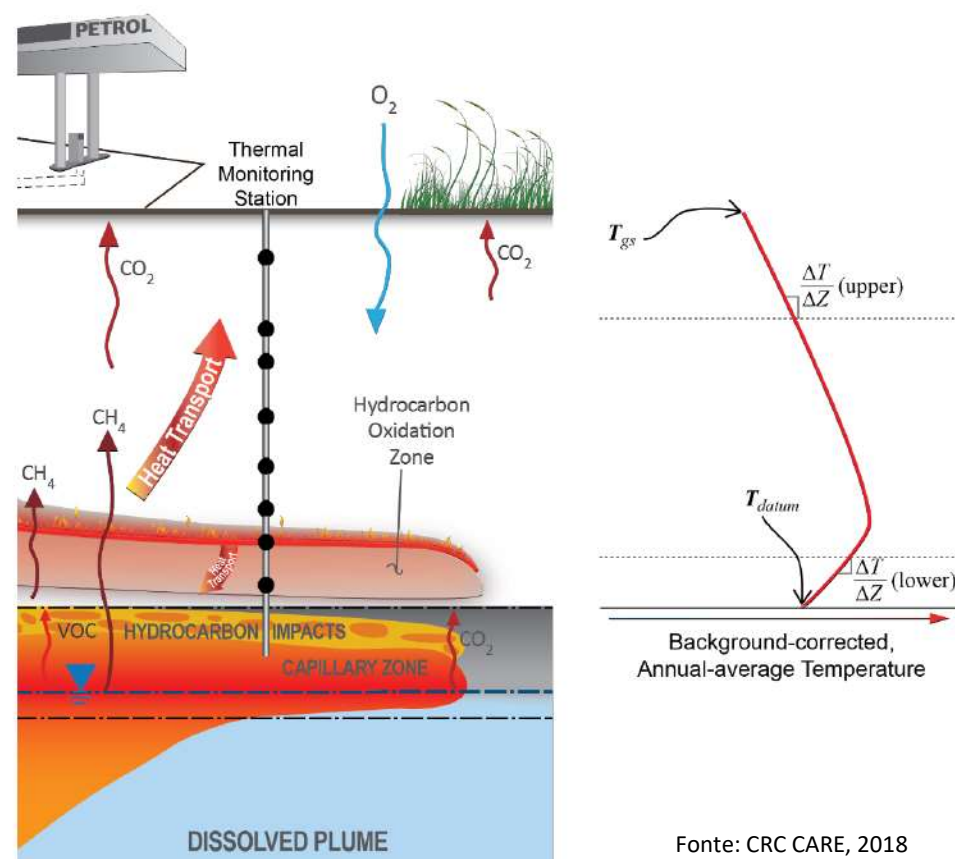


Figure 17. Schematic of a biogenic heat method monitoring setup and a typical background-corrected NSZD temperature profile.

Fonte: CRC CARE, 2018

- O fluxo de calor total inclui a soma do fluxo de calor ascendente (para a superfície), bem como o fluxo de calor para baixo (para a zona saturada):

$$q_T = -K_T (\Delta T/\Delta z)_{\text{upward}} - K_T (\Delta T/\Delta z)_{\text{downward}}$$

- A taxa de NSZD ( $R_{\text{NSZD}}$ ) é obtida do fluxo total de calor ( $q_T$ ) e o calor liberado pela biodegradação:

$$R_{\text{NSZD}} = q_T / \Delta H_{\text{rxn}}$$

- Um rede de sensores em múltiplas profundidades pode fornecer:
  - Monitoramento contínuo, minimizando variações temporais;
  - Monitoramento de longo prazo da performance em sites onde a NSZD é aplicada

Biodegradation Reaction (Decane as Model Petroleum Hydrocarbon Constituent)	Approximate Change in Enthalpy*	
	kJ/mole	kJ/g
Aerobic Respiration $C_{10}H_{22} + 15.5 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 11 H_2O$	-6790	-48
Denitrification $C_{10}H_{22} + 12.4NO_3^- + 12.4H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 17 H_2O + 12.4 N_2$	-6320	-44
Manganese Reduction $C_{10}H_{22} + 31 MnO_2 + 62 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 31 Mn^{2+} + 42 H_2O$	-6560	-46
Iron Reduction $C_{10}H_{22} + 62 Fe(OH)_3 + 124 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 62 Fe^{2+} + 166 H_2O$	-5160	-36
Sulfate Reduction $C_{10}H_{22} + 7.75 SO_4^{2-} + 15.5 H^+ \rightarrow 10 CO_2 + 7.75 H_2S + 11 H_2O$	-230	-2
Methanogenesis $C_{10}H_{22} + 4.5 H_2O \rightarrow 2.25 CO_2 + 7.75 CH_4$	-25	-0.2
Methane Oxidation (methane from 1 mole decane) $7.75 CH_4 + 15.5 O_2 \rightarrow 7.75 CO_2 + 15.5 H_2O$	-6770**	-48**

Biodegradation reactions based on (Wiedemeier et al. 1998). Reactant and product enthalpies (input parameters for calculation change in enthalpy for the complete reaction) from compilation in (Stockwell 2015).

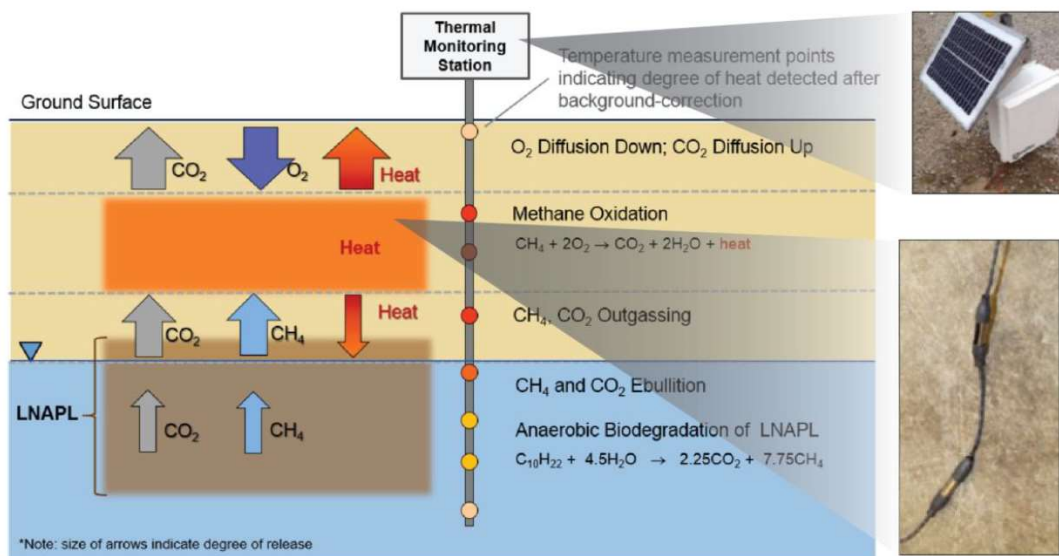
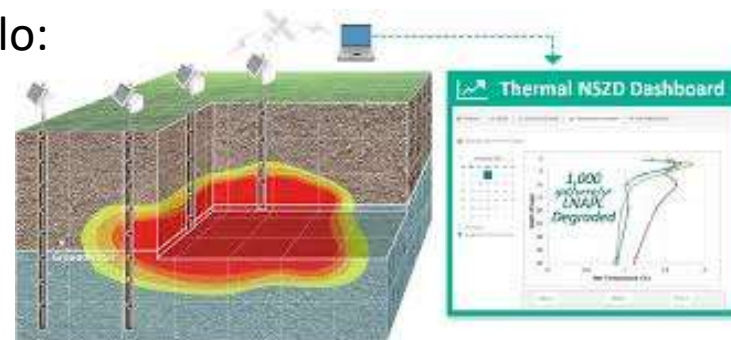
\* Negative value signifies release of heat in the reaction.

\*\* Enthalpy denominator is on decane basis.

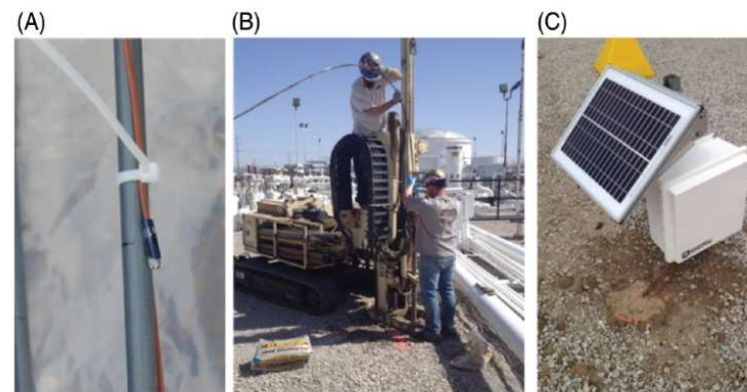
Calor de reação (mudança na entalpia) para biodegradação de componente de hidrocarboneto modelo

Fonte: ITRC, 2018

- Diferentes métodos para obtenção das temperaturas do subsolo:
  - Sondas para medição direta da superfície;
  - Dataloggers em poços de monitoramento de água subterrânea;
  - Hastes instrumentadas com termopares instaladas por sondagens



<https://www.thermalnszd.com/>



3. Thermal monitoring system: (A) thermocouple, (B) installation using direct-push drilling methods, (C) solar power supply therproof box containing data-logging and communications software.

Fonte: Askarani et al, 2018

Figure G.2-1. Dedicated nested thermistor string for soil temperature profiling. Courtesy of ThermalNSZD 2017, [www.thermalnszd.com](http://www.thermalnszd.com)

Fonte: CRC CARE, 2018

### Box 5.1 Biogenic Heat Method of NSZD Rate Calculation

**Objective:** Measure soil temperatures and quantify biogenic heat flux to estimate the NSZD rate.

**For more information:** Appendix G.3

**Principles:** Modified Van Wijk and de Vries:

$$T(z,t) = T_0 + A_0 * [\exp(-z/D) * \sin(w*t - z/D)]$$

Fourier's first law of heat conduction:

$$q_h = -K_T (\Delta T / \Delta z)$$

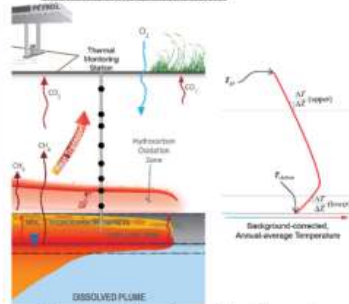
**Key Assumptions:**

- Constant heat source
- Vertical conduction only (no convection)
- Atmospheric heat loss only
- Groundwater does not impact soil temperature

**Key Calculation Parameters:**

- Thermal diffusivity,  $\alpha$ ;  $D = (2 * \alpha / w)^{0.5}$
- Heat flux,  $q_h$
- Thermal conductivity,  $K_T$
- Upward thermal gradient,  $\Delta T / \Delta z$

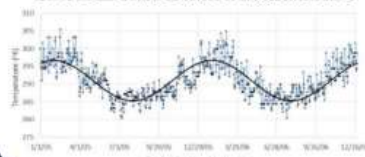
**Visual Conceptualisation:**



**Summary of Implementation Procedure:**

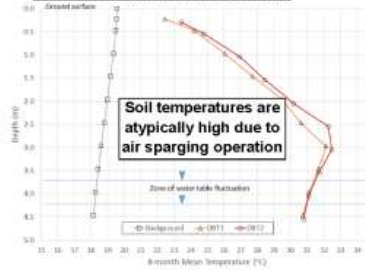
1. Install temperature monitoring probes
2. Ambient and soil temperature monitoring at two locations and annual averaging
3. Estimate soil properties and thermal gradients and do background correction
5. Calculate the NSZD rate

**Nov2005 – Jul2006 Meteorological Data:\*\***

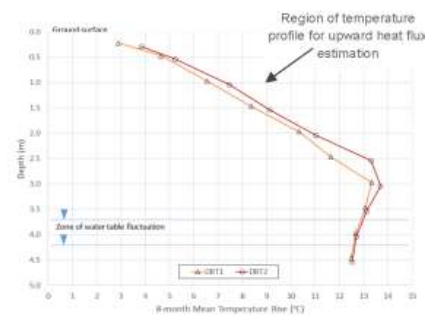


\*\* Modified Van Wijk and de Vries equation used in lieu of background measurements

**In-situ Thermal Monitoring Results:**



**Background Correction Results:**



- Thermal diffusivity,  $\alpha = 8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
- Thermal conductivity,  $K_T = 1.86 \text{ J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{K})$
- Heat release,  $\Delta H^\circ = 43,900 \text{ J/g}_{\text{C}_2\text{H}_4}$

**Calculated Parameters (MP-1):**

Max. thermal anomaly,  $\Delta T = 13.5 \text{ }^\circ\text{C}$

(above background temperature)

Depth of thermal anomaly,  $z = 3 \text{ mbg}$

$$\text{Heat flux, } q_H = K_T \left( \frac{\Delta T}{\Delta z} \right) = 1.86 * \left( \frac{13.5 - 4}{3 - 0.2} \right) = 6.3 \text{ J/m}^2/\text{s}$$

**NSZD Rate Calculation:**

$$R_{\text{NSZD}} = q_H / \Delta H^\circ$$

$$R_{\text{NSZD}} = \frac{q_H}{\Delta H^\circ} = \frac{6.3}{43,900} * \frac{86,400 \text{ s}}{\text{d}} = 12 \text{ g/m}^2/\text{d}$$

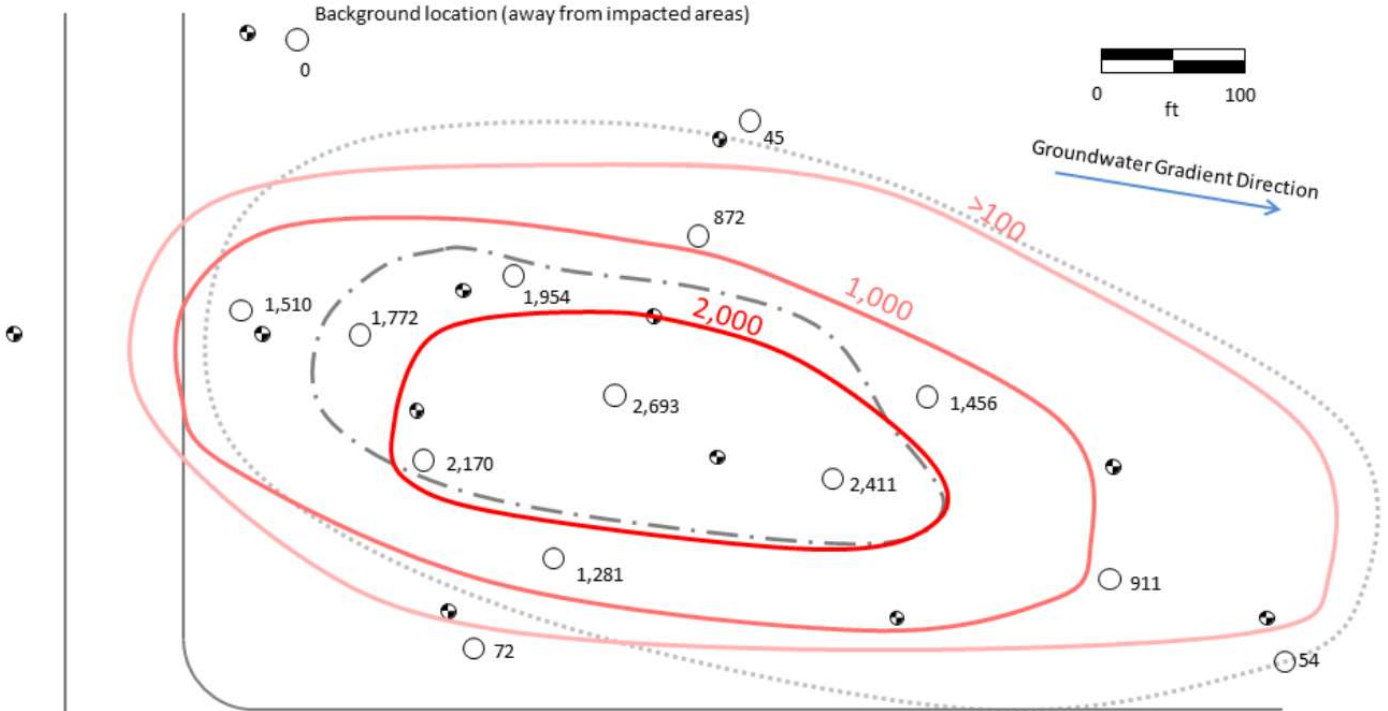
$$\text{NSZD rate, } R_{\text{NSZD}} = 12 \text{ g/m}^2/\text{d} = 150 \text{ L/ha/d (SG=0.8)}$$

Taxa de NSZD estimada:  
12 g/m<sup>2</sup>/d

## Considerações gerais – variações e interferências

- Diversos fatores de variabilidade podem impactar nas medições da taxa NSZD ao longo do tempo. Ex. temperatura, umidade do solo, ebulições episódicas de metano, variação do NA, etc.;
- Medições rasas de gases de solo podem estar sujeitas a oscilações de hora em hora devido a flutuações diurnas da temperatura ambiente e pressão barométrica. Em profundidade este efeito se atenua;
- Superfícies pavimentadas podem criar complicações adicionais no monitoramento da NSZD, pois influenciam no transporte vertical dos gases;
- Heterogeneidade do site pode requerer muitos pontos de medição para se ter representatividade. Recomendada uma estratégia iterativa (ex. Triad Approach);
- Interferências de background: fluxo natural de CO<sub>2</sub> do solo na zona de raízes; correções das variações naturais de temperatura do solo; anomalias de calor no subsolo (recarga de águas pluviais, pavimentação, obras na superfície, fundações, etc);

# Interpretação e Visualização de dados



- Notes:
- 1) LNAPL mass loss rates for each location given in gal/acre/yr and are based on actual site data.
  - 2) Site layout is for illustrative purposes only.
  - 3) Background location for Chamber method must be away from areas of subsurface impact with similar surface soil conditions as areas of impact.
  - 4) Total site mass loss rates calculated by multiplying contour areas and average mass loss rate within the representative area.

**Legend**

- [- - -] Extent of mobile and residual LNAPL impacts
- [.....] Extent of dissolved phase impacts
- [Red line] Mass loss rate contour line
- [Monitoring well symbol] Monitoring well
- [Circle] NSZD observation location (CO<sub>2</sub> Trap, Chamber, Vapor Probes)

Unit: gallons\acre\ year

\*1 gallon/acre/year = 9.4E-03 m<sup>3</sup>/ ha /ano

Fonte: Courcy-Bower et al (2015)



# Quantificação da NSZD

**Table 3**  
**Examples of Site-Wide Average NSZD Rate Measurements at Field Sites**

NSZD Study	Number of Sites	Site-Wide NSZD Rate (All Sites)	Site-Wide NSZD Rate (Middle 50%)	Média (m <sup>3</sup> / ha/ ano)	Reference
		(Gallons/Acre/Year)			
Refinery terminal sites	6	2100–7700	2400–3700	~40	McCoy 2012
1979 crude oil spill	1	1600	—	~15	Sihota et al. 2011
Seasonal range		310–1100	—	~8	Sihota et al. 2016
Refinery/terminal sites	2	1100–1700	1250–1550	~19	Workgroup, L.A. LNAPL 2015
Fuel/diesel/gasoline	5	300–3100	1050–2700	17,6	Piontek et al. 2014
Diverse petroleum sites	11	300–5600	600–800	6,6	Palaia 2016
All studies	25	300–7700	700–2800	16,4	
Saturated zone electron acceptor biodegradation capacity	9	0.4–53	1.7–19	0,2	This paper (see Appendix S1)

Notes: Middle 50% column shows the 25th and 75th percentile values. To demonstrate the significance of methanogenesis, NSZD rates calculated from the biodegradation capacity of electron acceptors in the saturated zone, ignoring methanogenesis, are shown in the last row.

Fonte: Modificado de Garg et al, 2017

## Representative Degradation Rates from Different Methanogenic Systems

Methanogenic System	Equivalent LNAPL Degradation Rate (Gal/Acre/Year)	Original Measurement	Reference
Anaerobic digesters	500,000	Methane generation <sup>1</sup>	Gerardi 2003
Ethanol release sites	20,000	Carbon dioxide, methane efflux <sup>1</sup>	Sihota et al. 2013
Landfills	10,000	Methane generation <sup>1,2</sup>	Spokas et al. 2006
NSZD at LNAPL sites	2000 <sup>3</sup>	Carbon dioxide efflux	Table 3 <sup>3</sup>
Wetlands	200	Methane flux to atmosphere <sup>1</sup>	Le Mer and Roger 2001
Peat	4	Methane ebullition <sup>1</sup>	Stamp et al. 2013

(m<sup>3</sup>/ ha/ ano)

**4700**

**188**

**94**

**18,8**

**1,8**

**0,04**

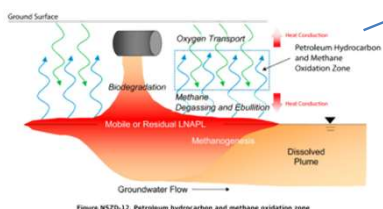
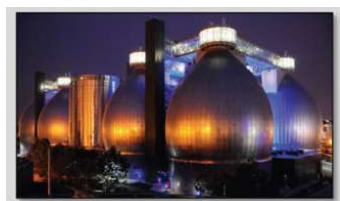


Figure NS2D-12. Petroleum hydrocarbon and methane oxidation zone.



Note: All values rounded to one significant figure.

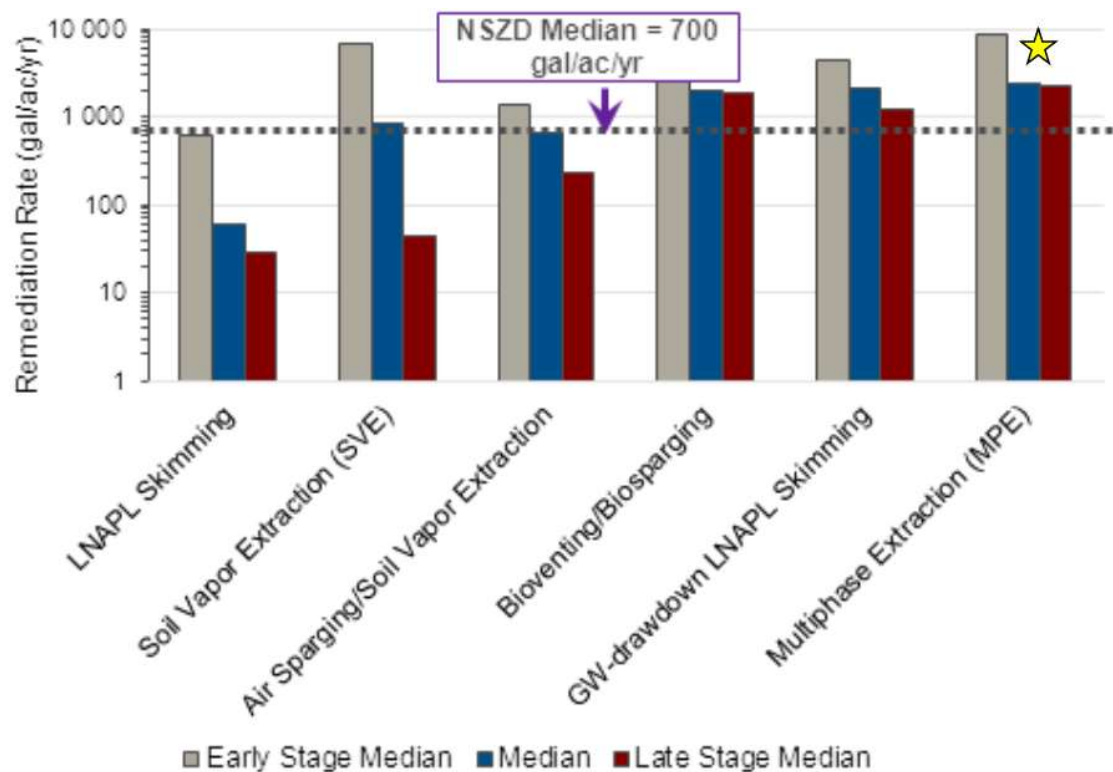
<sup>1</sup>Adjusted to account for CO<sub>2</sub> production (see Appendix S1).

<sup>2</sup>Adjusted to account for oxidized methane in landfill covers (see Appendix S1).

<sup>3</sup>Representative median NSZD rate of about 1700 gallons/acre/year rounded to one significant figure.

Fonte: Modificado de Garg et al, 2017

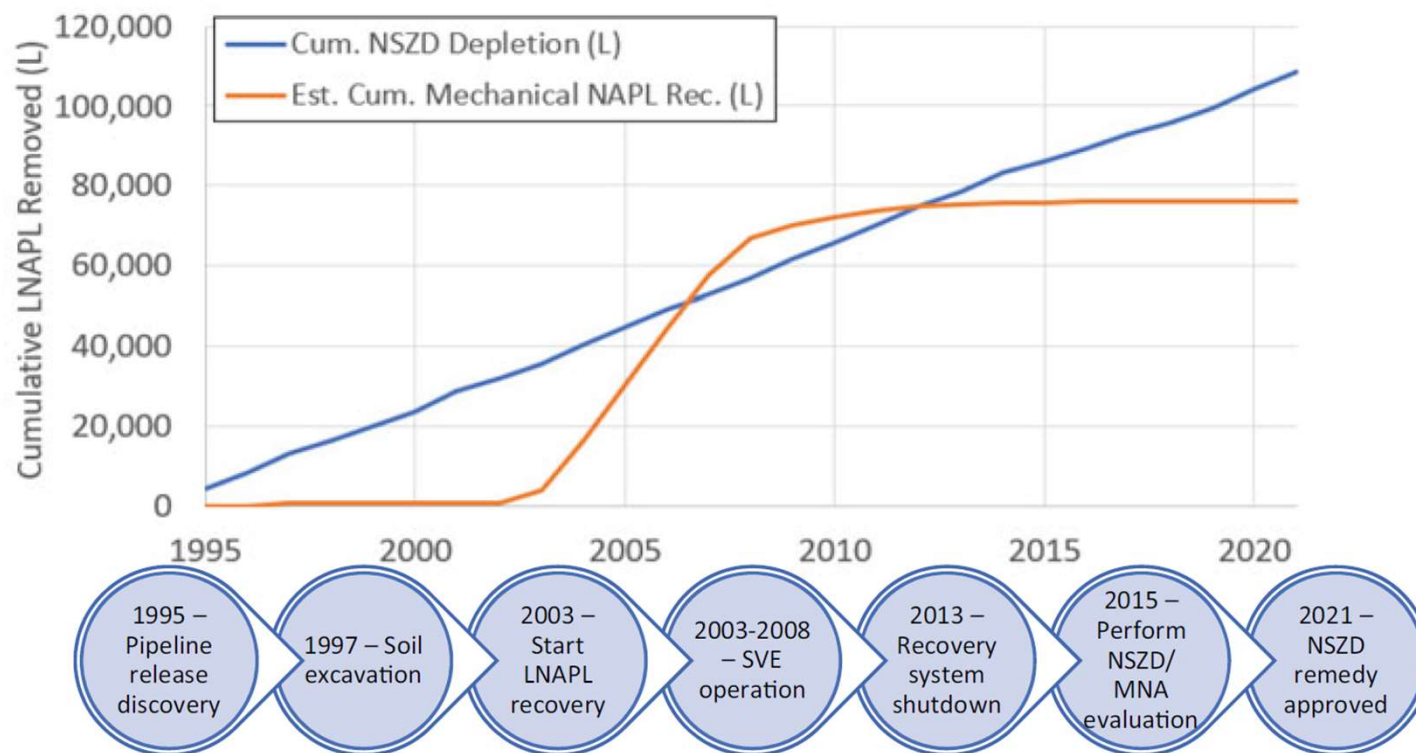
# Estudo comparativo com técnicas de remediação



- Após certo tempo de remediação, a NSZD pode se tornar mais eficiente do que alguns sistemas.

★ Nota: 10 dos 13 sistemas MPE não tiveram diferença nas taxas de correção antecipada e tardia, portanto, foram excluídos dessa análise.

# Estudo comparativo com técnicas de remediação



Remedial action and historical mass removal timeline (based on a constant NSZD rate simplifying assumption)

CSM: Pipeline Release, Semi-Arid Climate, benzene and TPH-jet fuel (C9-22)

## Project Phase

**Initial LCSM**  
Screening-Level NSZD  
Assessment  
See Section 4.

**Remedy Selection  
LCSM**  
NSZD Evaluation for  
Remedy Selection  
See Section 4

**Design and  
Performance LCSM**  
Long-term Monitoring  
See Section 6

## Questões do LCSM relacionadas à NSZD

### **LCSM inicial**

- Há evidências para afirmar a ocorrência qualitativa da NSZD?
- Qual a taxa de NSZD?
- Quais processos naturais estão agindo no LNAPL?
- NSZD é suficiente para resolver as questões associadas ao LNAPL?

### **LCSM para seleção da remediação**

- Como a NSZD se encaixa no processo de seleção da remediação?
- Como as taxas de NSZD se comparam com outras tecnologias?
- NSZD pode ser adotada isoladamente?
- O comboio de remediação deve fazer a transição para a NSZD, e se sim, quando?

### **LCSM de design e performance do plano de intervenção**

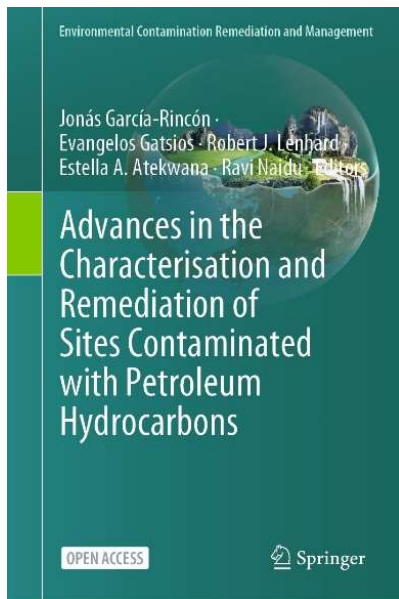
- Como as taxas de NSZD podem ser incorporadas nas metas de performance da remediação?
  - Transição
  - Encerramento
- Qual monitoramento de longo prazo é necessário para garantir que a performance da NSZD cumpra os requisitos legais?

## Considerações para a remediação

- A estimativa das taxas de NSZD podem servir de base para a avaliação das alternativas de remediação e servir como base para avaliação da eficiência das demais técnicas;
- NSZD + ANM podem ser incorporadas na etapa final de um processo de remediação ou como estratégia principal para sites com risco controlado, LNAPL “estabilizado” e estabilização ou redução das plumas dos contaminantes;
- Em sites que já estejam em remediação, a transição para NSZD pode ser justificada por múltiplas linhas de evidência. NCR (2013) propõem considerar a redução do risco, custos ao longo do ciclo de vida e a viabilidade técnica para que a transição se faça transparente e atinja os objetivos do GAC a longo prazo;
- Como NSZD é uma abordagem em evolução, é importante que se mantenha um contato próximo com os órgãos reguladores desde os estágios iniciais do projeto para obter aceitação da abordagem e, durante a implementação, garantir que as informações geradas sejam robustas, defensáveis e úteis para tomar decisões;

- A metanogênese se mostra o processo dominante na NSZD de áreas com LNAPL;
- NSZD é uma opção emergente que pode desempenhar um papel fundamental na reabilitação de locais impactados por LNAPL, uma vez que os objetivos primários do GAC tenham sido atendidos;
- **NSZD pode ser uma estratégia chave para tornar os projetos de remediação mais sustentáveis;**
- Os estudos de NSZD no Brasil ainda são incipiente mas indicam um grande potencial para solos tropicais.

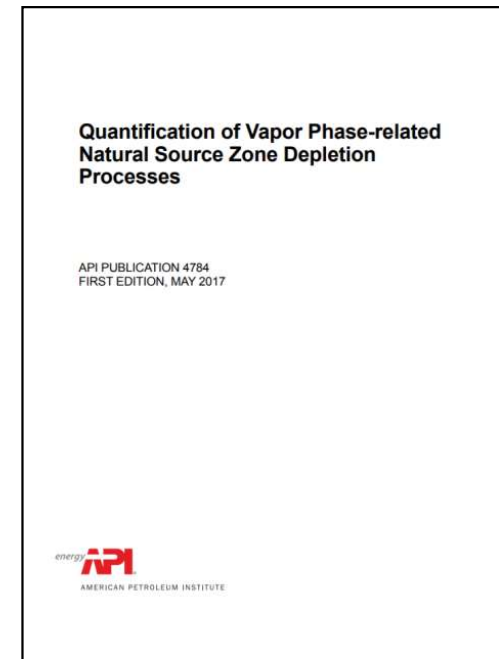
# Principais Referências



[https://lnapl-3.itrcweb.org/appendix-b-natural-source-zone-depletion-nszd-appendix/#exec\\_sum](https://lnapl-3.itrcweb.org/appendix-b-natural-source-zone-depletion-nszd-appendix/#exec_sum)



[https://www.crccare.com/files/dmfile/CRCCARETechnicalreport44\\_TechnicalmeasurementguidanceforLNAPLnaturalsourcezonedepletion.pdf](https://www.crccare.com/files/dmfile/CRCCARETechnicalreport44_TechnicalmeasurementguidanceforLNAPLnaturalsourcezonedepletion.pdf)



[https://www.techstreet.com/standards/api-publ-4784?product\\_id=1984357](https://www.techstreet.com/standards/api-publ-4784?product_id=1984357)

<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-031-34447-3>





# Referências



- API. 2017. Quantification of Vapor Phase- Related Natural Source Zone Depletion Processes. American Petroleum Institute.
- Askarani, K., Stockwell, E. B., Piontek, K. R., & Sale, T. C. (2018). Thermal Monitoring of Natural Source Zone Depletion. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 38(3), 43–52.
- Askarani, K.K; Sale,T.C. Thermal estimation of natural source zone depletion rates without background correction. *Water Research*. Vol.169, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115245>.
- Courcy-Bower, D. de, Zimbron, J., & Stone, C. D. (2015). Measurement of Natural Losses of LNAPL Using CO<sub>2</sub> Traps. *Applied NAPL Science Review (ANSR)*, 5(2). Available at: <http://naplansr.com/wp-content/uploads/2015/07/v5i2.pdf>
- CRC-CARE. 2018. *Technical Measurement Guidance for LNAPL Natural Source Zone Depletion, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment*. Newcastle, Australia: CRC-CARE.
- Garg, S., C.J. Newell, P.R. Kulkarni, D.C. King, D.T. Adamson, M.I. Renno, and T. Sale. 2017. “Overview of Natural Source Zone Depletion: Processes, Controlling Factors, and Composition Change.” *Groundwater Monitoring & Remediation* Wiley Online Library Version of Record.
- ITRC, 2009b. Evaluating natural source zone depletion at sites with LNAPL. Interstate Technology and Regulatory Council. <http://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/LNAPL-1.pdf>
- ITRC. 2018. LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies. Appendix B – Natural Source Zone Depletion (NSZD). Washington, D.C.: Interstate Technology Regulatory Council.
- Sookhak Lari, K., Davis, G. B., Rayner, J. L., Bastow, T. P., & Puzon, G. J. (2019). Natural source zone depletion of LNAPL: A critical review supporting modelling approaches. *Water Research*, 157(5), 630–646.
- Mahler, N., Palaia, T., Rewey, R. 2015. An Evaluation of Natural Source Zone Depletion Versus Active Remediation Rates. CH2M HILL. IPEC-22. November, 2015. Available at: <https://cese.utulsa.edu/ipec-2015-lnapl-characterization-recovery/>
- Ng, G.-H. C., Bekins, B. A., Cozzarelli, I. M., Baedecker, M. J., Bennett, P. C., Amos, R. T., & Herkelrath, W. N. (2015). Reactive transport modeling of geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. *Water Resources Research*, 51(6), 4156–4183.
- NRC. 2000. Natural Attenuation for Groundwater Remediation. In Committee on Intrinsic Remediation, Water Science and Technology Board, Board on Radioactive Waste Management, Commission on Geosciences, Environment, and Resources. Washington, D.C.: National Research Council.
- NRC. 2013. Alternatives for Managing the Nation’s Complex Contaminated Groundwater Sites. In *Division on Earth and Life Studies. National Academy of Sciences*, edited by Water Science and Technology Board Committee on Future Options for Management in the Nation’s Subsurface Remediation Effort. Washington, D.C.: National Research Council.
- Sihota, N.J., and K.U. Mayer. 2012. Characterizing vadose zone hydrocarbon biodegradation using carbon dioxide effluxes, isotopes, and reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal* 11.
- Smith, J. J., Benede, E., Beuthe, B., Marti, M., Lopez, A. S., Koons, B. W., Kirkman, A. J., Barreales, L. A., Grosjean, T., & Hjort, M. (2021). A comparison of three methods to assess natural source zone depletion at paved fuel retail sites. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 54(4), 2021-005.